www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

17e JAARGANG No. 4, blz. 101-136 APRIL 1955

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELENDE TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUCTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

REDACTIE: NATUURKUNDIG LABORATORIUM DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, EINDHOVEN

DE „SYMMETRIX", EEN UNIVERSEEL STATIEF VOOR DE RÖNTGENDIAGNOSTIEK

door J. J. C. HARDENBERG en H. W. DUMBRILL *). 616-073.755.1

De talrijke artikelen die in dit tijdschrift reeds zijn gewijd aan het gebruik van röntgenstralen op medisch terrein, bemoeiden zich in hoofdzaak met de physische en electrotechnische problemen die zodanig gebruik meebrengt: het opwekken van de gewenste röntgenstraling, de voeding van de röntgenbuis, de kwaliteit van het röntgenbeeld, de werking op menselijke weefsels, enz. enz. Intussen zitten aan het werk dat de arts ten slotte met de röntgenstralen wil doen, ook interessante mechanische problemen vast, en het al of niet slagen van zijn onderzoek of behandeling zal goeddeels afhangen van de vindingrijkheid van de constructeur die deze problemen voor hem moet oplossen.

Inleiding

Een röntgendiagnostiek-installatie bevat, globaal beschouwd, vijf hoofdelementen: een röntgenbuis; een generator die de hoge spanning voor de buis levert; een bedieningslessenaar voor het instellen en aflezen van de spanning en stroom van de röntgenbuis en de belichtingstijd [1]); een doorlichtingsscherm of cassette om het beeld van de patient waar te nemen of te fotograferen; en last not least een gedeelte dat dient om de röntgenoloog de mogelijkheid te geven zijn apparatuur en de patient in de gewenste posities voor het doorlichten en fotograferen te brengen. Dit gedeelte, dat wordt aangeduid met de naam „statief", heeft gedurende tientallen jaren de bijzondere aandacht van de mechanische constructeurs gehad. Dit is niet te verwonderen. Met de vooruitgang van de medische wetenschap hebben zich tal van röntgenologische onderzoektechnieken ontwikkeld, die thans dagelijks in de ziekenhuizen worden toegepast. Voor deze technieken, waarbij alle mogelijke lichaamsdelen worden onderzocht, moet het statief zoveel mogelijk berekend zijn. Bovendien hangt het gemak waarmee de röntgenoloog zijn dagelijkse arbeid kan verrichten, in hoge mate van de doordachtheid en de zorgvuldige constructie der statieven af.

De eisen, aan het statief te stellen, houden in dat aan de röntgenbuis, aan het doorlichtingsscherm, aan de cassette, enz. bepaalde bewegingen moeten kunnen worden gegeven, om de juiste positie ten opzichte van de patient te verkrijgen. Voorts kan het nuttig zijn dat ook de patient zelf wordt bewogen. Het meest voorkomende geval hiervan is, dat de patient van een verticale positie naar een horizontale toestand wordt overgebracht, waarbij deze horizontale positie door verdere rotatie kan overgaan in een zg. Trendelenburg-positie (Duits: Kopftieflage). Bij deze bewegingen van de patient wordt in het algemeen geëist dat met de patient ook de röntgenbuis, het doorlichtingsscherm, enz. meebewegen, zodanig dat de positie ten opzichte van de patient bewaard blijft. Zo kan het aan de röntgenoloog worden mogelijk gemaakt gedurende een long- of maagonderzoek zijn waarnemingen niet alleen in de verticale, de horizontale of tussengelegen posities van de patient te verrichten, doch deze ook tijdens de beschreven beweging voort te zetten.

Niet in alle landen past men deze techniek toe. Zo geeft men bijv. in Zweden in het algemeen de voorkeur aan een gescheiden onderzoek in de verticale

*) Philips Balham Works, Londen.

[1]) Artikelen die deze delen van röntgendiagnostiek-installaties beschrijven, zijn herhaaldelijk in dit tijdschrift gepubliceerd: H. A. G. Hazeu en J. M. Ledeboer, Een universeel apparaat voor röntgendiagnostiek, Philips techn. T. **6**, 12-21, 1941; A. Nemet, W. A. Bayfield en M. Berindei, Een röntgendiagnostiek-apparaat met afleesbare opnamegegevens en beveiliging tegen overbelasting, Philips techn. T. **10**, 37-45, 1948.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

en in de horizontale positie en gebruikt daarvoor twee afzonderlijke installaties. In verreweg de meeste landen echter zijn zg. universele statieven, die o.a. de beschreven techniek mogelijk maken, alom in gebruik en beijvert men zich nog steeds, de mogelijkheden van deze statieven te verbeteren.

In de meeste universele statieven wordt gebruik gemaakt van een tafel die om een horizontale as kan worden gedraaid. In *fig. 1* is zulk een tafel in de horizontale positie geschetst. Het bovenblad draagt de patient. Onder het tafelblad bevindt zich de röntgenbuis, die, evenwijdig aan het tafelblad, in de lengte- zowel als in de dwarsrichting daarvan kan worden verplaatst. Boven de patient bevindt zich de waarnemingsinrichting, bestaande uit een doorlichtingsscherm, meestal gecombineerd met een zg. seriecassette (zie later). De waarnemingsinrichting

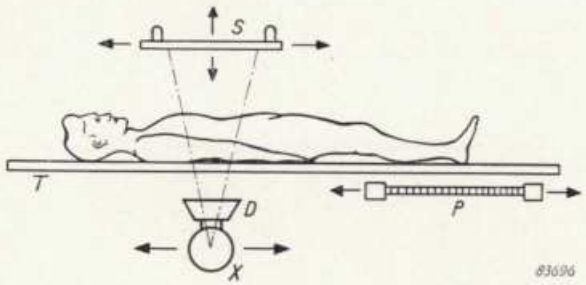


Fig. 1. Belangrijkste onderdelen van een statief voor röntgendiagnostiek. *T* tafel waarop de patient wordt geplaatst, *X* röntgenbuis (met instelbaar loden diafragma *D* voor het begrenzen van de röntgenstralenbundel), *S* waarnemingsinrichting bestaande uit doorlichtingsscherm en cassette. *P* strooistralenraster en cassette die worden gebruikt met een tweede, los van de tafel opgestelde röntgenbuis.

De buis *X* kan worden verschoven evenwijdig aan de tafel, nl. in de richting der pijlen en ook loodrecht op het vlak van tekening; de waarnemingsinrichting *S* maakt de beweging van de buis mee en kan bovendien worden verplaatst loodrecht op het tafeloppervlak.

Het tafelblad wordt gemaakt uit een soort hout die bijzonder weinig röntgenstraling absorbeert.

is gekoppeld aan de röntgenbuis, zodat zij de beweging daarvan evenwijdig aan het tafelblad meemaakt. Bovendien wordt aan de waarnemingsinrichting altijd een bewegingsmogelijkheid gegeven loodrecht op het tafelblad, zodat de röntgenoloog hiermede de patient, die in het algemeen met de rug tegen het tafelblad is opgesteld, tot op de gewenste afstand kan benaderen, en zelfs met zg. compressie kan werken (zie eveneens later).

Voor sommige methodes van onderzoek wordt de tafel gebruikt in combinatie met een tweede, afzonderlijk opgestelde, röntgenbuis. Hierbij komt veelal een zg. gericht strooistralenraster te pas, dat zich onder het tafelblad bevindt (fig. 1) [2]. Dit raster moet tijdens de opname op een bepaalde wijze verschuiven of oscilleren en het moet voor foto's van verschillende lichaamsdelen op alle in aanmerking komende plaatsen onder de tafel kunnen worden gebracht — verdere bewegingsmogelijkheden dus waarin de constructeur moet voorzien.

Alle beschreven bewegingen van onderdelen moeten niet alleen snel en betrouwbaar worden uitgevoerd, doch zij moeten ook telkens resulteren in een toestand waarbij de gewenste waarneming of fotografische opname zonder stoornissen kan plaatsvinden. Zo mag bijv. op het moment dat een foto wordt genomen, geen hinderlijke trilling van delen van de constructie aanwezig zijn, die de scherpte van de foto nadelig zou beïnvloeden. Ook moeten goede remmen aanwezig zijn, om een snelle fixering van een verkregen positie mogelijk te maken. Ten slotte is het duidelijk dat alle beschreven bewegingen van tafel, buis, cassette, patient enz. uitvoerbaar moeten zijn zonder noemenswaardige inspanning van de röntgenoloog.

Het constructieprincipe van de „Symmetrix"

Het zal uit de inleiding duidelijk geworden zijn dat aan een universeel statief zoveel eisen kunnen worden gesteld, dat het moeilijk wordt aan alle tegelijkertijd te voldoen. Omgekeerd heeft de ontwikkeling van de laatste 10 of 20 jaren doen zien dat telkens wanneer een nieuwe constructie op de markt verschijnt, de gebruiker de neiging heeft de nieuwe mogelijkheden die deze constructie inhoudt, op zijn verlanglijstje erbij te schrijven. De gebruiker vraagt als het ware het kleinste gemene veelvoud van alle factoren die in de bestaande constructies te vinden zijn.

In het bijzonder kwam dit tot uitdrukking na de tweede wereldoorlog, toen bleek dat Amerikaanse en Europese constructies van statieven tamelijk ver uiteengegroeid waren. Philips heeft derhalve getracht een constructie te vinden die zo goed mogelijk aan de voorwaarden, gesteld door de Europese en de Amerikaanse „scholen", zou voldoen. Dit streven heeft in Eindhoven geleid tot de ontwikkeling van het „Symmetrix" statief, dat door de röntgenologen in vele landen zeer goed is ontvangen [3]. De grondgedachte van dit toestel is tweeledig: a) voor de beweging van de tafel van het statief wordt gebruik gemaakt van twee afzonderlijke rotaties, die achtereenvolgens plaatsvinden; b) de beide rotaties zijn ten opzichte van de horizontale stand van de tafel volledig symmetrisch gekozen, zodat

[2]) Zie bijv.: W. J. Oosterkamp, Bestrijding van de verstrooide straling in het medische röntgenbeeld, Philips techn. T. **8**, 183-192, 1946.

[3]) Als een voorloper van de „Symmetrix" dient te worden genoemd een statief dat door de Philipsfabrieken te Balham (Engeland) is ontwikkeld en in productie genomen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de tafel vanuit deze positie zowel naar links als naar rechts in de verticale stand kan worden gewenteld. Door de toepassing van dit principe werd het mogelijk, op eenvoudige wijze aan een groot aantal gestelde eisen tegelijkertijd te voldoen.

De in a) uitgesproken gedachte is betrekkelijk nieuw. Ter toelichting van deze gedachte bespreken wij eerst een universele diagnostiektafel van het vroeger uitsluitend en thans nog veel toegepaste type, waarbij nl. de verschillende posities van de tafel worden verwezenlijkt door rotatie om een enkele meetkundige as. Zulk een statief is bijv. de Philips „Diagnost". Deze heeft een centrale voet, die het aandrijfmechanisme bevat; de tafel kan roteren om een as aan het boveneinde van de voet (*fig. 2*). De ligging van de as is zodanig gekozen dat

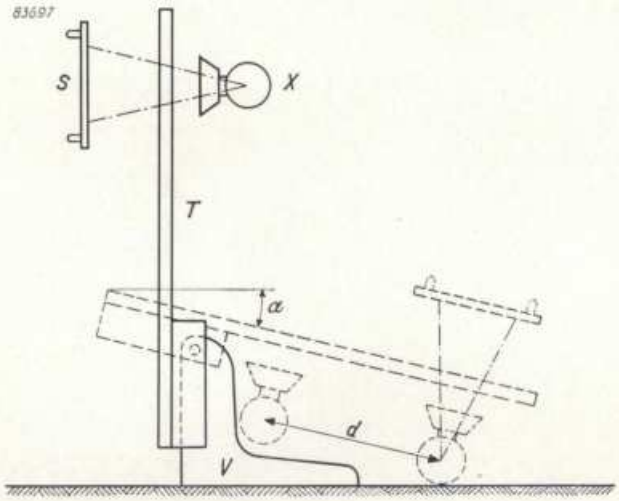


Fig. 2. Schema van het Philips statief „Diagnost". De tafel *T* kan draaien om een as in het boveneinde van de centrale voet *V*. Bij overgang van verticale naar horizontale stand en nog verder (Trendelenburg-positie) dreigt de röntgenbuis *X* in aanraking te komen met de vloer. Reeds voor betrekkelijk kleine Trendelenburg-hoeken *α* is het daarom noodzakelijk de draaiingsas hoog boven de vloer te leggen.
Door de aanwezigheid van de centrale voet met de as, kan de röntgenbuis *X* slechts over een gedeelte (*d*) van de tafellengte worden verschoven.

tussen deze en het tafelblad voldoende ruimte is voor de beweging van het eerder genoemde strooistralenraster, terwijl de tafel in een Trendelenburg-positie tot ca. 10° kan worden gebracht. Door zijn constructieprincipe kan dit statief, hoe doeltreffend het overigens moge zijn, aan enige der in het begin genoemde eisen slechts in beperkte mate voldoen. Ten eerste is de beweging van de röntgenbuis onder de tafel in de lengterichting beperkt door de aanwezigheid van de centrale voet; ten tweede dreigt bij het overgaan tot de Trendelenburg-positie de röntgenbuis in aanraking te komen met de vloer, en om dit vermijden, was het zelfs voor de genoemde betrekkelijk kleine hoek van 10° reeds noodzakelijk de hoogte van de tafel in horizontale stand boven de maat te kiezen die uit practische overwegingen de meest ideale wordt gevonden.

Bij de „Symmetrix" tafel is deze beperking geëlimineerd doordat na het overbrengen van de verticale positie in de horizontale de tafel haar zwaai, die de röntgenbuis in aanraking met de vloer dreigt te brengen, niet voortzet, doch een rotatie om een tweede as begint. De tafel kan daardoor, bij een vrijwel ideale hoogte in de horizontale positie, nl. 82,5 cm, tot in een Trendelenburg-positie van 90° worden gedraaid. Tevens is nu de beweging van de röntgenbuis over de volle lengte van de tafel mogelijk. Dit is verkregen doordat niet van twee doorlopende draaiingsassen wordt gebruik gemaakt: iedere as is vervangen door een tweetal korte aseinden onder de rand van de tafel. Deze bijzonderheid van de constructie is te zien in *fig. 3*, terwijl het draaien van de patient uit een verticale stand tot in een Trendelenburg-positie van 90°, met successieve gebruikmaking van twee symmetrisch gelegen draaiingsassen, wordt geïllustreerd door *fig. 4 a-e*.

De symmetrische ligging van de twee meetkundige draaiingsassen is te zien als een logische consequentie van de vraag naar steeds diepere Trendelenburg-posities (30°, 45°, 60° enz.). Natuurlijk kan men deze

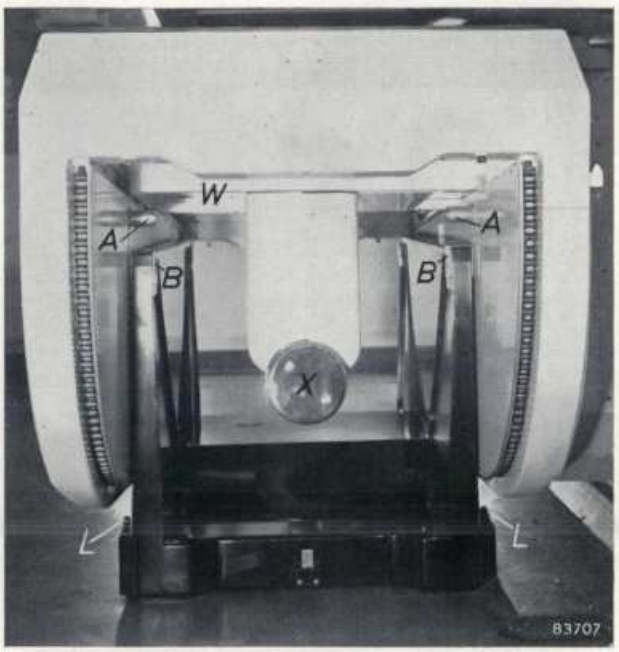
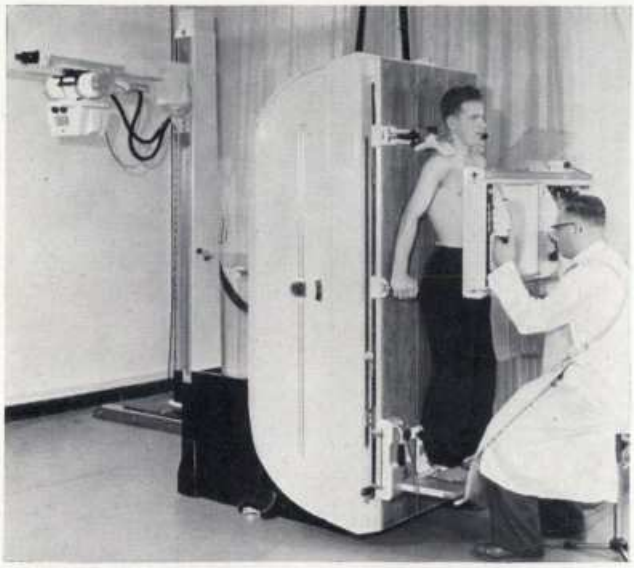


Fig. 3. Men kijkt hier in de lengterichting onder het tafelblad van de „Symmetrix" door. Deze ruimte is geheel vrij van obstakels, zodat de wagen *W* met de röntgenbuis *X* over de gehele lengte van de tafel onder de patient door kan rijden. Essentieel is daarvoor dat elk der twee meetkundige assen, waarom de tafel achtereenvolgens draait, is uitgevoerd als een tweetal korte aseinden *A*, die komen te liggen in legerbussen *B* bovenin de wanden van de voetconstructie. Aan weerskanten onder aan de voet ziet men een tandwielenpaar *L*, vgl. fig. 6.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

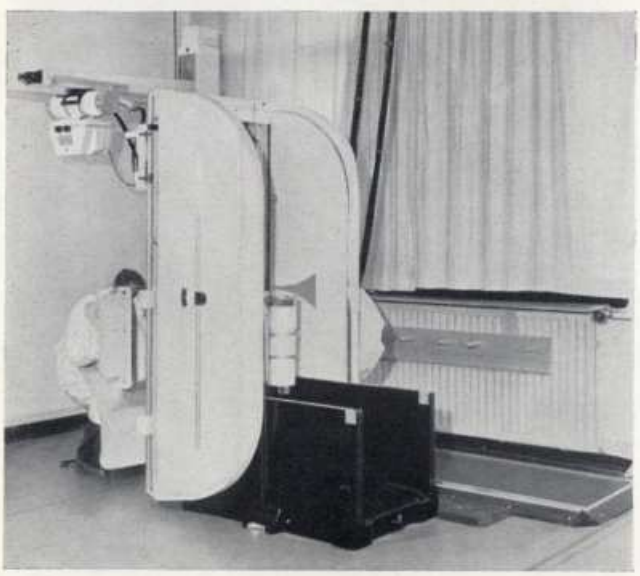


a

b

c

d



e

Fig. 4. De „Symmetrix" onderzoektafel kan van een verticale positie (*a*) worden gedraaid naar de horizontale stand (*c*) en verder tot de tegenovergestelde verticale stand (*e*). Niettemin bevindt zich het tafeloppervlak in de horizontale stand slechts 82,5 cm boven de vloer.

posities ook op andere manieren verwezenlijken; men vindt constructies waarbij twee roterende bewegingen tegelijkertijd, of een roterende beweging en een translatie tegelijkertijd worden toegepast. Ten opzichte van deze mogelijkheden beschouwen wij het als een belangrijk voordeel van onze symmetrische constructie dat de linker en de rechter verticale stand gelijkwaardig zijn, zodat de röntgenoloog naar verkiezing de ene of de andere als de normale behandelingspositie van de patient kan nemen.

De pointe van de constructie van de „Symmetrix" tafel is natuurlijk, zoals de lezer wel reeds zal hebben opgemerkt, dat de draaiingsas die gedurende de eerste rotatie functioneert, bij het bereiken van de horizontale positie buiten werking treedt ten gunste van de tweede draaiingsas. Dit is mogelijk doordat wij legerbussen gebruiken die naar boven open zijn, zodat elk der beide paren aseinden, die zich aan de bewegende tafel bevinden, hun bijbehorende

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

legerbussen in opwaartse richting kunnen verlaten zodra de rotatie om de andere aseinden begint. Het gewicht van de bewegende tafel zorgt ervoor dat de aseinden niet op een ongewenst moment de legerbussen zullen verlaten.

Nadere beschrijving van het mechanisme van de „Symmetrix" tafel

Fig. 5 toont een doorsnede van de „Symmetrix" tafel in horizontale stand. Men ziet dat het algemene profiel van de voet een U-vorm heeft en dat de tafel als een omgekeerde U daaroverheen staat. In *fig. 6* is schematisch aangegeven hoe de tafel in beweging wordt gebracht. Ongeveer loodrecht onder elk der beide draaiingsassen is in de voet een aandrijfas gelegerd. Een enkele, bij het midden van de voet geplaatste, electromotor doet beide aandrijfassen tegelijk met dezelfde snelheid in dezelfde richting

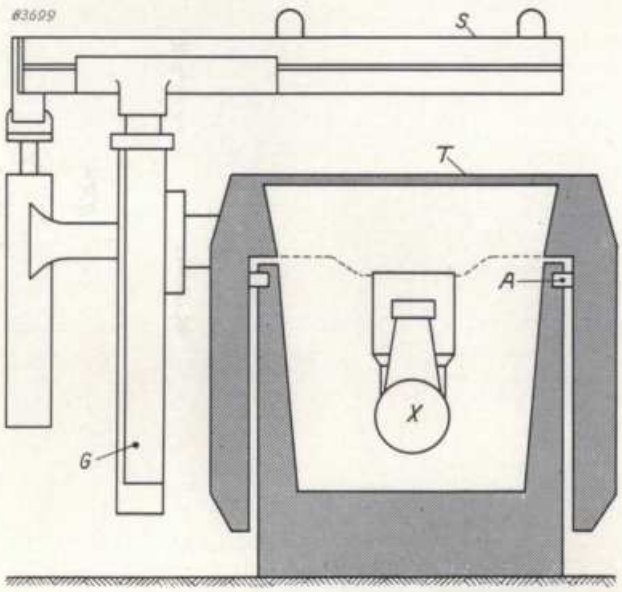


Fig. 5. Dwarsdoorsnede van de „Symmetrix" tafel. De voet vormt een U, waar de tafel met de beide zijwanden als een omgekeerde U overheen staat. *G* is de „toren" die de waarnemingsinrichting *S* draagt. Overige letters als in fig. 1 en 3.

roteren. Op elke aandrijfas zijn aan weerskanten, buiten de voet, tandwielen gemonteerd. Deze grijpen in tandkransen die aan de tafel zijn bevestigd en de respectievelijke meetkundige draaiingsas tot hartlijn hebben. Behalve in de horizontale stand van de tafel is er altijd slechts één tandkransenpaar met zijn tandwielen in ingrijping. Bij het passeren van de horizontale stand neemt het ene tandkransenpaar het ingrijpen over van het andere, en de constructie is zodanig uitgevoerd dat dit geschiedt zonder onderbreking van de beweging. In werkelijkheid zijn met het oog op de grote over te brengen krachten de genoemde tandwielen en tandkransen uitgevoerd als kettingwielen, respectievelijk als zware kettingen, die op de kwartcirkelvormige uiteinden van de zijwanden van de tafel zijn gespannen (zie fig. 3).

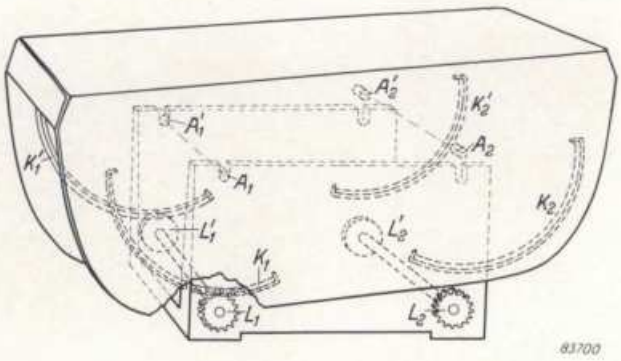


Fig. 6. Aandrijfmechanisme van de tafel, schematisch. Concentrisch om elk der beide draaiingsassen A_1-A_1' en A_2-A_2' draagt de tafel tandkransen K_1-K_1' resp. K_2-K_2' (gevormd door zware kettingen). Deze kunnen grijpen in paren tandwielen L_1-L_1' resp. L_2-L_2', die via kettingoverbrengingen continu in rotatie worden gebracht (met gelijke snelheid en gelijke richting) door een centraal opgestelde motor (zie fig. 9).

Het verwisselen van draaipunt bij het passeren van de horizontale stand willen wij nog wat nader beschouwen aan de hand van *fig. 7*. Eenvoudigheidshalve denken wij ons eerst de tandwielen en -kransen vervangen door frictieschijven, waarbij de „ingrijping" dus telkens in één punt aan de omtrek plaats heeft. Het punt *P*, dat op het moment van overnemen zal ingrijpen, roteert aanvankelijk om de as A_1 in fig. 7*a*, en

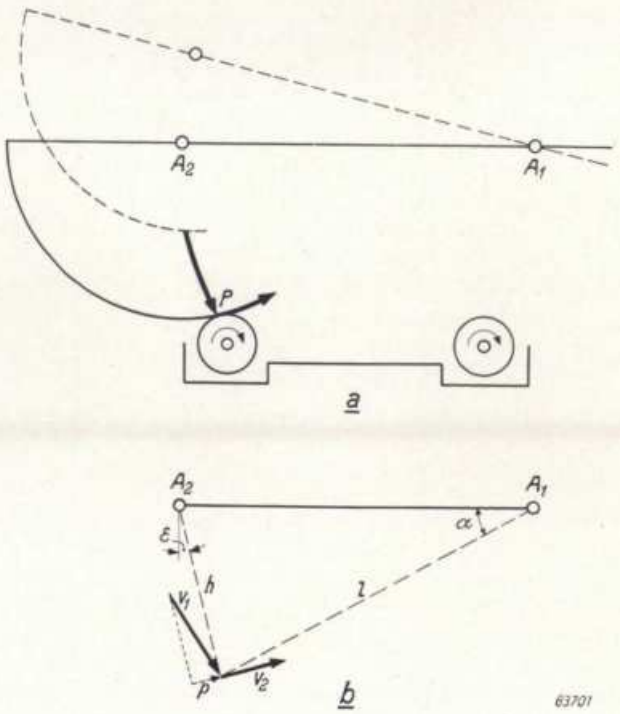


Fig. 7. Ter toelichting van de overgang van een draaiing om de as A_1 tot een draaiing om de as A_2.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

vervolgens met dezelfde hoeksnelheid ω om de as A_2. In het laatste geval is de omtreksnelheid $v_2 = h\omega$ (fig. 7*b*); de aanvankelijke omtreksnelheid $v_1 = l\omega$ heeft in de richting v_2 de component p. Uit fig. 7*b* leidt men langs elementaire weg de meetkundige betrekking af:

$$p = v_2 (\cos^2\varepsilon - \tfrac{1}{2}\sin 2\varepsilon/\mathrm{tg}\,\alpha),$$

of, voor kleine hoek ε:

$$p/v_2 \approx 1 - \varepsilon/\mathrm{tg}\,\alpha.$$

Men ziet dat p exact gelijk aan v_2 wordt voor $\varepsilon = 0$, dwz. als elk tandwiel loodrecht onder de bijbehorende draaiingsas van de tafel wordt gelegerd. Dit is dus de situatie waarin men — bij gebruik van frictieschijven — een geheel glad doorgaande beweging zou verkrijgen.

Bij de werkelijke uitvoering met ketting en kettingwiel (of tandkrans en tandwiel) treedt bij het verwisselen van draaiingsas een andere voorwaarde op de voorgrond, nl. dat de rollen (of tanden) ter plaatse P bij het binnenkomen in het draaiende kettingwiel niet langs de voor- of de achterflank der tanden van dit wiel schampen. Om hieraan te voldoen, moet men de hoek ε een kleine positieve waarde geven, zoals bij de „Symmetrix" ook is gedaan ($\varepsilon \approx 3°$). In *fig. 8*, waarin het binnenkomen door drie opeenvolgende standen van kettingrollen en kettingwiel is aangeduid, ziet men dat alle rollen inderdaad met een geringe speling vrij blijven van de tandflanken. Dit geldt ook als men de ketting in zijn geheel iets op de cirkelboog verschoven heeft gemonteerd en het tandwiel dienovereenkomstig gedraaid op de as is bevestigd.

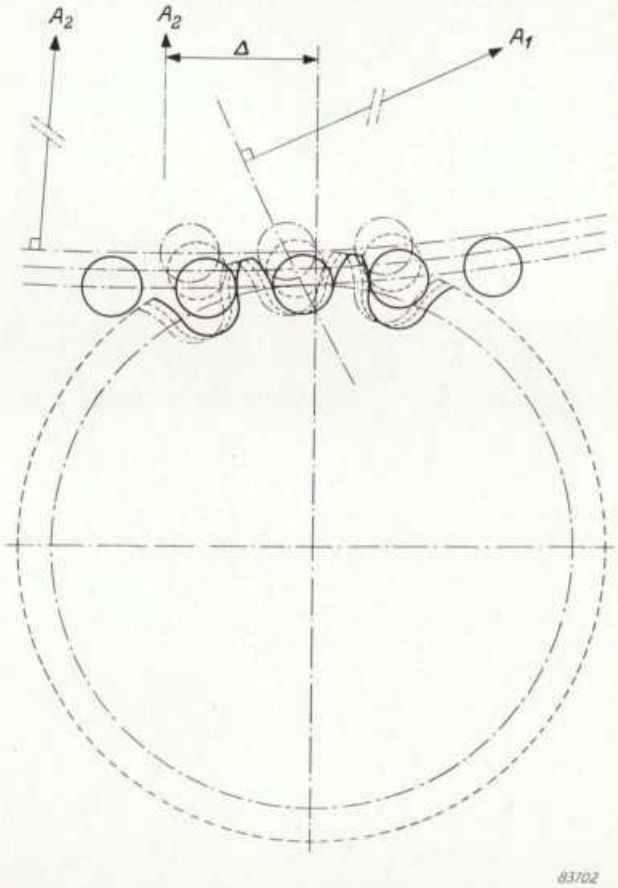


Fig. 8. De tanden van een der draaiende kettingwielen en de rollen van de tot ingrijpen komende ketting (draaiing om de as A_1) zijn in drie op elkaar volgende situaties getekend. De as van het kettingwiel ligt niet verticaal onder de as A_2 doch een afstand Δ binnenwaarts verschoven.

De electromotor is een eenfazemotor, die in twee richtingen kan draaien met twee toerentallen, zodat de röntgenoloog de tafel naar willekeur langzaam of snel in de gewenste richting kan doen wentelen.

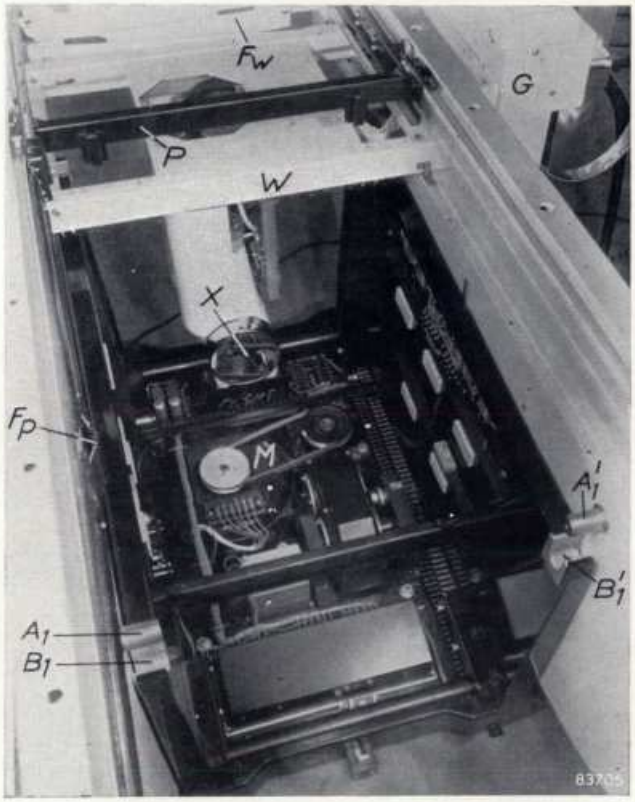


Fig. 9. Voet van de „Symmetrix" tafel, tijdens de montage. M centraal geplaatste electromotor voor de aandrijving van de tafel. A_1, A_1' aseinden met bijbehorende open legerbussen B_1, B_1'. In B_1' ziet men een voelschakelaar, die zorgt dat bij het passeren van de horizontale stand de tafel altijd de kleinste snelheid heeft; de omschakeling geschiedt door middel van het relaissysteem in de zijwand van de voet. X röntgenbuis, W buiswagen met harmonikakabel F_w, G „toren", P raam van het strooistralenraster met harmonikakabel F_p.

Hij kan dit doen door middel van een voetschakelaar of een tijdens het onderzoek gemakkelijk bereikbare handschakelaar. Bij de snelle beweging, die bijv. wordt gebruikt om de tafel zonder patient in bepaalde posities te brengen, komt de tafel in 20 seconden van verticale in horizontale stand; bij de langzame beweging, die dient voor bepaalde onderzoektechnieken waarbij het beeld van een bewegende patient continu wordt waargenomen, doet de tafel daar 40 sec over. Om bij het passeren van de horizontale stand, waarbij de verticale component van de beweging van sommige delen van de tafel van richting omkeert, geen te sterk voelbare stoot te krijgen, zijn in de legerbussen voelcontacten aangebracht, die bij het neerkomen van een assenpaar automatisch de motor steeds in de langzame gang schakelen (*fig. 9*).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Om het bovenblad van de tafel zowel in verticale als in horizontale stand gemakkelijk toegankelijk te maken voor het plaatsen van de patient, hebben wij de „Symmetrix" van een eenzijdige draaginrichting voor de waarnemingsapparatuur voorzien (fig. 5). Deze draaginrichting, de zg. toren, is een constructie van aluminiumplaat, die vast verbonden is met de wagen die de röntgenbuis draagt. Het geheel kan, door rollen geleid, langs de tafel worden bewogen. De waarnemingsinrichting, bestaande uit scherm en seriecassette, kan in de toren glijden zowel in een richting loodrecht op het tafelvlak als ook in de dwarsrichting van het tafelblad. Bij de laatste beweging is de waarnemingsinrichting normaal gekoppeld aan de röntgenbuis, door een als telescooppijp uitgevoerde koppelstang. Maakt men de koppelstang los, dan kan men scherm en seriecassette zover terugschuiven dat het tafelblad bijna geheel vrij komt. Dit is van voordeel bijv. voor opnamen met de reeds aangestipte tweede röntgenbuis en met het strooistralenraster en cassette onder de tafel.

Bij de gekoppelde beweging van röntgenbuis en waarnemingsapparatuur is in de lengterichting van de tafel een verplaatsing over 130 cm mogelijk, in de dwarsrichting van de tafel over 30 cm, en loodrecht op de tafel over 35 cm.

Bevindt zich de tafel in de horizontale stand, dan moet de röntgenoloog, als hij de waarnemingsinrichting verder van de patient af wil trekken, deze tegen de zwaartekracht in bewegen. Opdat hij dit zonder veel inspanning kan doen, is de waarnemingsinrichting voor de beweging in deze richting gebalanceerd door contragewichten, welke in de toren op en neer bewegen. Staat nu de tafel in verticale stand, dan moet de beweging van de gehele toren en de buiswagen in de lengterichting van de tafel met of tegen de zwaartekracht in geschieden. Het gehele gewicht van buiswagen en toren, mèt de waarnemingsinrichting en de bijbehorende contragewichten, is voor deze beweging op zijn beurt gebalanceerd door contragewichten, die in de zijwanden van de tafel op en neer kunnen lopen (*fig. 10*).

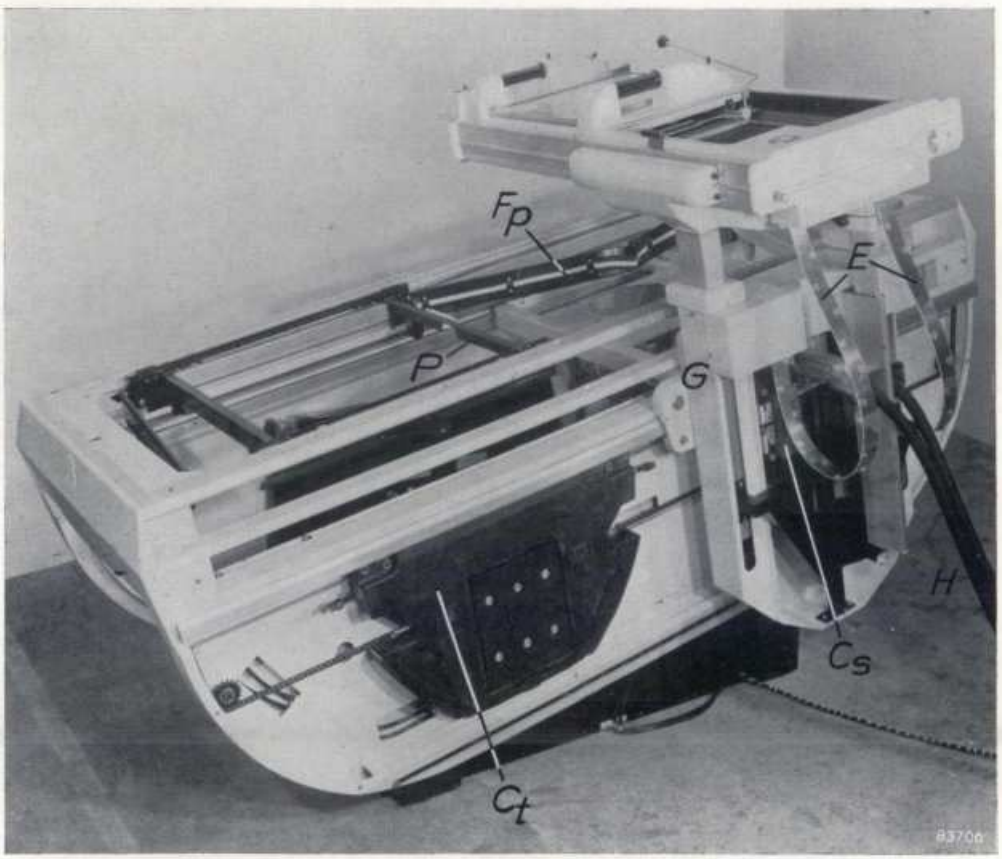


Fig. 10. De „Symmetrix" tafel tijdens de montage. Het tafelblad bevindt zich nog niet op zijn plaats en de zijplaten van de tafel en van de toren *G* zijn nog niet gemonteerd. In de toren ziet men het contragewicht C_s voor de beweging van de waarnemingsinrichting loodrecht op het tafeloppervlak. In de zijwand van de tafel ziet men één der beide zware contragewichten C_t voor de beweging van de gehele toren. *H* hoogspanningskabels, die door een kanaal dwars door de toren naar de röntgenbuis onder het tafelblad gaan. *E* bandkabels voor de electrische verbindingen tussen de toren en de waarnemingsinrichting. F_p harmonikakabel voor de verbinding tussen het strooistralenraster *P* en de tafel (alleen het raam van *P* is gemonteerd).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Hoewel dus deze verplaatsing vrijwel geen arbeid tegen de zwaartekracht vereist, zou het in beweging en weer tot stilstand brengen van de grote massa's door de aanzienlijke traagheidskrachten de röntgenoloog toch nog teveel inspanning kosten. Aan een van de korte uiteinden van de tafel is daarom een hulpmotor aangebracht, die via een frictie- en een tandwieloverbrenging de ketting aandrijft welke voor de genoemde beweging gebruikt wordt. Als de röntgenoloog een van de handgrepen die zich op de seriecassette bevinden, tegen een lichte veerdruk in beweegt in de lengterichting van de tafel, dan sluit hij daarbij een contact, waardoor de hulpmotor stroom ontvangt. Beweegt de röntgenoloog de genoemde handgreep in tegenovergestelde richting, dan sluit hij een ander contact, met als gevolg een tegenovergestelde rotatie van de hulpmotor. In beide gevallen veroorzaakt de motor een beweging van toren en buis in de richting waarin de arts zijn hand bewogen heeft. De koppel-toeren-karakteristiek van de motor is zodanig dat hij bij het aanlopen een behoorlijk grote versnelling aan de te bewegen massa's geeft; bij toenemende snelheid wordt het koppel van de motor in die mate kleiner dat ten slotte juist de bewegingssnelheid wordt verkregen die men bij het onderzoek in het algemeen wenst. De röntgenoloog heeft hierbij het gevoel alsof hij het doorlichtingsscherm en de cassette met handkracht verplaatst, en wel bij verplaatsing in de lengterichting van de tafel met ongeveer dezelfde geringe kracht die hem een verplaatsing in de breedterichting van de tafel kost. Bij de laatstgenoemde verplaatsing wordt hij niet door een motor ondersteund, aangezien daarbij alle genoemde contragewichten niet van plaats veranderen en dus slechts kleine traagheidskrachten in het spel komen.

Ook het eerder genoemde strooistralenraster, dat onder de tafel kan worden verplaatst, is voor de beweging in de lengterichting van de tafel door contragewichten in de zijwanden gebalanceerd.

In plaats van de balancering van de waarnemingsinrichting door contragewichten, hadden wij ook de hiervoor veel gebruikte balancering door uitwendig aangebrachte veren kunnen toepassen. De traagheidskrachten waren dan kleiner gebleven. Wij hebben de beschreven oplossing bij dit statief verkozen om de vrijheid van opstelling en de toegankelijkheid van alle zijden zo weinig mogelijk te benadelen.

Bij de beweging van de toren langs de tafel neemt hij zonder moeite de flexibele hoogspanningskabels mee, die zorgen voor de toevoer van de spanning aan de röntgenbuis. De kabels lopen door een kanaal dat dwars door de toren is aangebracht, zodat zij de röntgenbuis kunnen volgen bij de beweging in de dwarsrichting van de tafel. Verder heeft de „Symmetrix" tafel een vrij omvangrijke inwendige bedrading voor de bekrachtiging van de motoren en voor de verbinding hiervan en van de röntgenbuis, het strooistralenraster, enz. met de bedieningsorganen die zich op de waarnemingsinrichting, in de statiefvoet en in een handschakelaar bevinden. Deze verbindingen zijn in kabels gelegd die de onderlinge bewegingen der delen kunnen volgen. Voor de verbindingen tussen de waarnemingsinrichting en de buiswagen, waarbij slechts de korte slag van 35 cm loodrecht op en 30 cm evenwijdig aan het tafelblad opgevangen moest worden, zijn twee in een lus staande bandkabels gebruikt (E in fig. 10). Voor de verbindingen tussen de toren met de buiswagen enerzijds en de tafel anderzijds is een kabel gebruikt die aan enige scharnierende, harmonikaachtig opvouwbare strippen is bevestigd (F_w in fig. 9); hetzelfde geldt voor de verbindingen tussen de tafel en het, onafhankelijk van de toren verplaatsbare, gerichte strooistralenraster. Ten slotte is voor de verbinding tussen de wentelende tafel en de vaste voet (en vandaar naar het net) een kabel aangebracht die in een zijwand van de tafel over twee door veren uit elkaar gedreven rollen is geleid: gaat de tafel van de horizontale naar de verticale stand, dan komen de rollen dichter bij elkaar en stellen de nodige grotere kabellengte beschikbaar; bij het teruggaan naar de horizontale stand „slikt" de tafel door het uit elkaar gaan van de rollen de overtollige kabellengte weer in. Dat men zulk een constructie nodig heeft, ligt natuurlijk daaraan dat de „Symmetrix" tafel niet één vaste draaiingsas bezit; anders zou men in de nabijheid hiervan voet en tafel door een flexibele kabel van constante lengte kunnen verbinden.

De ophanging van de tweede röntgenbuis

In de inleiding hebben wij gewaagd van gevallen waarin de röntgenbuis die in de onderzoektafel is ingebouwd, niet voor het onderzoek kan worden gebruikt. Belangrijk zijn vooral longfoto's, die men met een buis op relatief grote afstand (bijv. 1,5 m) maakt, en foto's van inwendige organen met behulp van het gerichte strooistralenraster, waarbij de patient plat op buik of rug moet liggen en in verticale richting (van boven naar beneden) wordt doorstraald. Voorts is van belang de zg. planigrafie, een techniek die een geheel afwijkende configuratie van buis, patient en film eist.

De tweede röntgenbuis, die voor deze en andere technieken nodig is, wordt bij het „Symmetrix" statief gedragen door een vrij staande zuil, die, op twee vloerrails rollend, evenwijdig aan de tafel

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

verrijdbaar is (*fig. 11*). Bij andere constructies wordt behalve de vloerrails ook wel een geleiding langs een plafondrail toegepast, of men hangt de buis geheel aan het plafond op. In het laatste geval verdwijnt de zuil als sta-in-de-weg, maar het plafond krijgt een vrij zware en — door de vele vereiste instelmogelijkheden met bijbehorende balancering — gecompliceerde inrichting te dragen. Wij hebben daarom de oplossing met vloerrails verkozen. Deze zijn ondergebracht in een laag platform, dat voorzien is van afgeschuinde kanten, zodat het ook in het donker geen ernstig obstakel vormt.

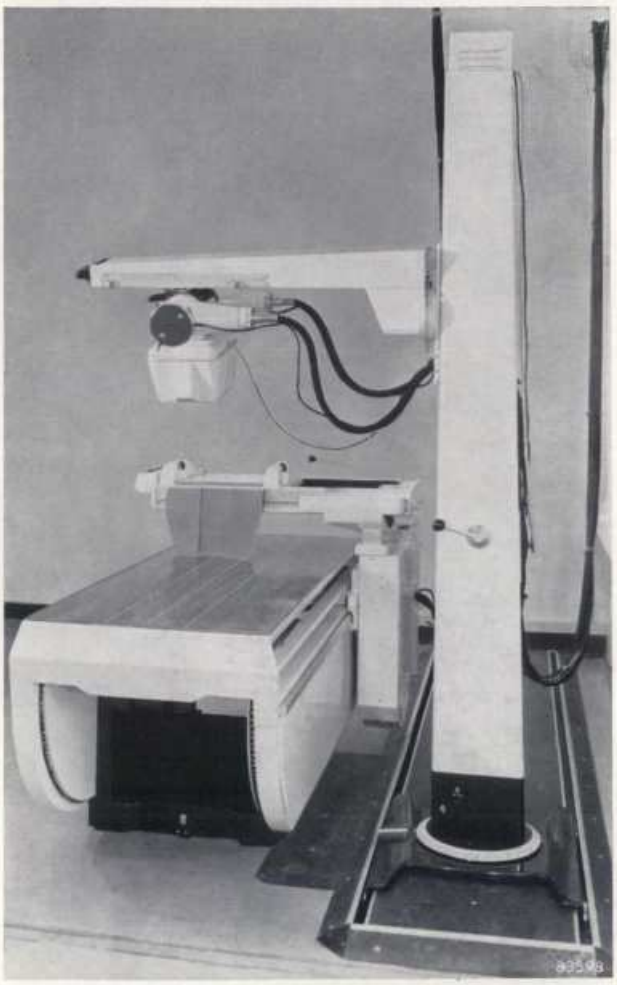


Fig. 11. Zuil met tweede röntgenbuis, behorend bij het „Symmetrix" statief. De zuil rijdt in dubbele vloerrails en is om zijn as draaibaar. De röntgenbuis met diafragma is bevestigd aan een arm, langs welke hij heen en weer kan glijden. De arm kan om zijn as draaien en langs de zuil op en neer glijden.

De röntgenbuis is opgehangen aan een horizontale arm, die in de zuil op en neer kan glijden en bovendien om zijn lengteas kan draaien. Daar ook de zuil om zijn as kan draaien en de röntgenbuis langs de arm heen en weer kan schuiven en nog om zijn eigen lengteas kan draaien, kan men gemakkelijk elke in aanmerking komende opstelling van de buis ten opzichte van de „Symmetrix" tafel verwezenlijken, men kan verschillende opnamen van een patient maken zonder deze telkens te verplaatsen, en bovendien kan men de aan de zuil opgehangen röntgenbuis ook gebruiken voor onderzoek op andere, in het verlengde van de „Symmetrix" tafel of evenwijdig daaraan opgestelde, tafels of brancards. Met recht draagt zulk een combinatie van zuil en tafel wel de naam van universeel statief.

Voor de verticale beweging is de zuilarm met de buis gebalanceerd door contragewichten, die in de zuil op en neer gaan. De bedieningshandgrepen die dienen voor de verschillende bewegingen en het vastzetten in bepaalde standen, bevinden zich ter wille van de gemakkelijke bereikbaarheid aan het einde van de arm. De röntgenbuis is zo gemonteerd dat het focus, waarvan de röntgenstralen uitgaan, ligt op de meetkundige as waarom de arm kan draaien. Dit is van belang voor „planigrafische" opnamen. Hierbij worden het röntgenfocus en de cassette in tegengestelde richtingen evenwijdig aan het tafeloppervlak bewogen, terwijl de centrale straal van de röntgenbundel steeds op één punt binnen de patient gericht moet blijven [4]). De hiervoor nodige draaiing van de röntgenbuis doet door de voormelde maatregel geen afbreuk aan de evenwijdige focusbeweging. Met een afzonderlijk hulptoestel kunnen zulke planigrafische opnamen geheel automatisch worden uitgevoerd, zowel bij liggende patient (waarbij de zuil in ca. 1 sec zich 1 meter op de rails moet verplaatsen) alsook bij staande patient (waarbij de arm van de zuil zich in ca. 1 sec over 1 m verticaal langs de zuil verplaatst).

Het werken met de „Symmetrix"

Hoewel het ondoenlijk is, in kort bestek een indruk te geven van de vele handelingen die bij de verschillende onderzoekingen met een universeel diagnostiekstatief worden verricht, lijkt het nuttig, tot slot de verrichtingen van de röntgenoloog bij een bepaald onderzoek gade te slaan. Wij kiezen hiertoe het maagonderzoek, dat uitgevoerd wordt met de seriecassette.

De „Symmetrix" tafel is in verticale stand gebracht, de patient heeft, zonder in het donker ergens onderdoor te moeten bukken, gemakkelijk zijn plaats (al of niet op een voetenbankje) tegen het tafelblad ingenomen en krijgt op gezette tijdstippen de bekende bariumpap te slikken. De röntgenoloog, gezeten voor het doorlichtingsscherm, bestudeert het röntgenschaduwbeeld. Een dikke ruit van lood-

[4]) Zie bijv. A. Bouwers, Het localiseren van objecten in het menselijk lichaam, Philips techn. T. **5**, 321, 1940.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

glas beschermt hem tegen de directe röntgenstralen, een loodbekleding en aan het scherm hangende loodrubberlappen (fig. 4) alsmede een loodrubberschort dat de röntgenoloog zelf draagt, houden de in de patient verstrooide stralen tegen, zijn handen zijn eventueel beschermd door loodrubberhandschoenen. Door middel van twee op het omhulsel van de röntgenbuis aangebrachte motortjes, die hij met drukknoppen naast het scherm in- en uitschakelt, regelt de röntgenoloog de rechthoekige opening van het loden diafragma waardoor de röntgenstralenbundel en derhalve het beeld wordt afgesneden. (Dit moet niet groter zijn dan voor de waarneming strikt nodig is, om de contrastvermindering door verstrooide stralen tot een minimum terug te brengen; zie het in [2]) aangehaalde artikel.) Met de handgrepen naast het scherm verschuift hij dit over de patient om de beste plaats voor een opname op te zoeken — zonder enige krachtsinspanning, aangezien de verticale component van de beweging, waarbij „toren", buiswagen en contragewichten zich verplaatsen, door de hulpmotor voor hem uitgevoerd wordt. Hij kan de patient met zijn hand of een geschikt instrument „palperen", hij kan hem door dichterbij brengen van het scherm met een achter het scherm aangebracht, weinig röntgenstralen absorberend, lichaam comprimeren (de vetlaag en andere weefseldelen worden dan in zijdelingse richting zoveel mogelijk weggeduwd, zij absorberen en verstrooien dus niet onnodig röntgenstralen). Is de juiste plaats gevonden en de juiste faze in de beweging van het contrastmiddel bereikt, dan zet de röntgenoloog alle bewegende delen van het statief vast en „schiet" een foto. Voor het vastzetten behoeft hij slechts naar willekeur de rechter of de linker handgreep van het scherm een weinig om zijn as te draaien, waardoor electromagnetische remmen bij alle beweeglijke onderdelen aanslaan. Vervolgens behoeft hij voor het schieten slechts op een knop te drukken; de spanning en de stroom van de röntgenbuis en de belichtingstijd zijn natuurlijk van te voren ingesteld, meestal door een assistente, die de schakellessenaar bedient. Door de druk op de knop glijdt een slede, die de filmcassette meeneemt, onder invloed van een gespannen veer tot voor het scherm en sluit onderweg een contact, waardoor de röntgenbuis op de even later komende belasting wordt voorbereid (de gloeistroom wordt groter, de anode gaat roteren); eventueel wordt er ook een electromotor door ingeschakeld die een dun strooistralenraster achter de cassette in oscillerende beweging brengt. In de eindstand gekomen, sluit de slede een ander contact, waardoor de hoogspanning op de röntgenbuis gedurende de ingestelde tijd wordt ingeschakeld. De foto is daarmee gemaakt, de röntgenoloog schuift de slede weer opzij, en het geheel kan voor een andere faze in de maagbewegingen worden herhaald. De seriecassette is zo ingericht dat bij het schieten van de volgende foto automatisch een ander, aangrenzend, deel van het filmoppervlak wordt gebruikt; een film van geschikt gekozen formaat kan aldus in zijn geheel of in 2, 4 of 6 gelijke delen worden gebruikt.

Met behulp van een schakelaar op de seriecassette kan de röntgenoloog ook de tafel in beweging brengen, om deze onder een bepaalde, afleesbare hoek te plaatsen; voor het geval van het maagonderzoek wordt van deze mogelijkheid, die voor andere onderzoekingen juist zo belangrijk is, slechts in bijzondere gevallen gebruik gemaakt.

Samenvatting. Het „statief" van een röntgendiagnostiek-installatie bevat gewoonlijk een beweegbare onderzoektafel, waarop de patient wordt geplaatst en waaraan de röntgenbuis en de waarnemingsapparatuur (doorlichtingsscherm, cassette) zodanig zijn gemonteerd dat de röntgenoloog de gewenste onderlinge posities kan realiseren. Een vaak toegepaste onderzoektechniek vereist dat de patient, uitgaande van de verticale stand, gedraaid wordt om een horizontale as (die dwars staat op de röntgenbundel) tot in de horizontale stand en zelfs nog verder. De röntgenstralenbundel moet daarbij met de patient meebewegen. Bij de in dit artikel beschreven „Symmetrix" tafel kan deze beweging uitgevoerd worden van de verticale stand tot de tegenovergestelde verticale stand, zonder dat daarbij de verschuifbaarheid van de röntgenbuis over de tafel beperkt behoefde te worden resp. het tafeloppervlak zeer hoog boven de vloer behoefde te worden gelegd. De grondgedachte van de constructie is het nà elkaar in werking stellen van twee symmetrisch aangebrachte draaiingsassen, uitgevoerd als twee paar korte aseinden, die ieder in een paar legerbussen vallen. De legerbussen zijn naar boven open, zodat de buiten functie tredende aseinden ze in opwaartse richting kunnen verlaten. Voor de beweging van de waarnemingsinrichting dwars op het tafeloppervlak is deze door contragewichten gebalanceerd; voor de beweging van de waarnemingsinrichting mèt de contragewichten en de röntgenbuis in de lengterichting van de tafel is dit geheel op zijn beurt gebalanceerd door contragewichten die in de zijwanden van de tafel lopen. Een hulpmotor vergemakkelijkt het bewegen van de grote massa's. Het „Symmetrix" statief wordt gecompleteerd door een op vloerrails verrijdbare zuil, die aan een arm met diverse vrijheidsgraden van beweging een tweede röntgenbuis draagt, welke voor verschillende belangrijke onderzoektechnieken wordt gebruikt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

CONDENSATORMATERIALEN MET GROTE DIËLECTRISCHE CONSTANTE

door G. H. JONKER. 537.226:621.315.612.:621.319.4

Voor de fabricage van condensatoren maakt men in de laatste jaren vaak gebruik van keramische stoffen zoals $BaTiO_3$, die in een beperkt temperatuurgebied een zeer grote waarde van de diëlectrische constante bezitten. Het is daarbij gewenst, met behoud van de grote waarde van deze constante, de variatie ervan met de temperatuur te beperken. Hiertoe bestaan een reeks mogelijkheden, o.a. het gebruik van mengkristallen van $BaTiO_3$ met verwante verbindingen en het „verdunnen" van het materiaal met stoffen van verwante samenstelling. Enkele voorbeelden worden hier beschreven.

Inleiding

Bariummetatitanaat, $BaTiO_3$ (in het vervolg kortweg aangeduid met bariumtitanaat), is een kristallijne vaste stof die dezelfde kristalstructuur vertoont als het mineraal perofskiet ($CaTiO_3$). Het heeft sinds ruim tien jaar in toenemende mate toepassing gevonden wegens zijn bijzondere diëlectrische eigenschappen. Voordien was reeds bekend dat titaniumdioxyde (TiO_2) een grote diëlectrische constante bezit, namelijk ongeveer $\varepsilon = 114$, gemiddeld over alle kristalrichtingen. Bij sommige verbindingen van titaniumdioxyde met andere metaaloxyden worden echter nog veel grotere waarden van ε aangetroffen. Van de enkelvoudige verbindingen vertoont het bariumtitanaat de grootste waarde. Deze stof vertoont echter tevens een zeer merkwaardige temperatuurafhankelijkheid van de diëlectrische constante [1]). Zoals uit *fig. 1* blijkt, heeft de diëlectrische constante van $BaTiO_3$ een zeer hoog maximum ($\varepsilon \approx 10\,000$) bij $T = 123$ °C, en een lager bij $T \approx 10$ °C. Dit hangt samen met het feit dat het materiaal kristallografische overgangspunten bezit. Boven 123 °C kristalliseert $BaTiO_3$ kubisch, tussen 10 °C en 123 °C tetragonaal en beneden 10 °C rhombisch [2]).

$BaTiO_3$ heeft beneden 123 °C nog een aantal merkwaardige eigenschappen, die men wel samenvat onder de naam „ferro-electrische" of „seignette-electrische" eigenschappen. Deze zijn: a) de diëlectrische polarisatie vertoont het verschijnsel van hysteresis, zodat bijv. een remanente polarisatie kan optreden; b) de diëlectrische constante is afhankelijk van de amplitude van de wisselspanning waarmee gemeten wordt en van een eventuele aangelegde gelijkspanning (voorspanning).

Deze bijzondere eigenschappen vormen een beletsel indien men bariumtitanaat zou willen toepassen in condensatoren die in electrische trillingskringen moeten worden gebruikt. Behalve een geringe

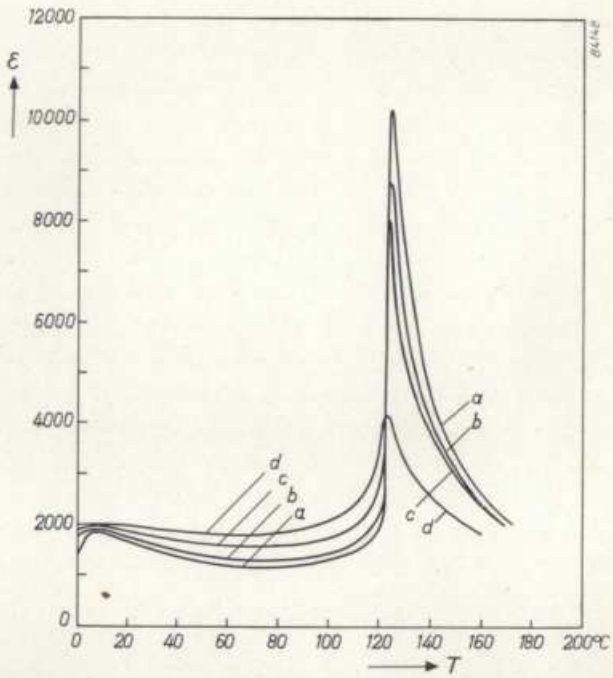


Fig. 1. De diëlectrische constante ε van $BaTiO_3$ als functie van de temperatuur T. De krommen *a*, *b*, *c*, *d* zijn gemeten aan preparaten die gesinterd zijn bij resp. 1400, 1350, 1300 en 1280 °C. In dezelfde volgorde neemt de kristalgrootte af van ongeveer 100 μ tot 5 μ. Het maximum bij 123 °C komt overeen met de overgang van de kubische naar de tetragonale structuur, het maximum bij ca. 10 °C met de overgang van de tetragonale naar de rhombische structuur.

temperatuurafhankelijkheid van ε en geringe diëlectrische verliezen ($\mathrm{tg}\,\delta < 10^{-3}$) eist men voor dit geval dat het diëlectricum met name de eigenschap (b) niet vertoont.

Minder streng zijn de eisen voor koppel- en ontkoppelcondensatoren in versterkers en voor condensatoren die dienen voor het afvlakken van een gelijkgerichte wisselspanning of voor het ontstoren

[1]) G. H. Jonker en J. H. van Santen. De Seignette-electriciteit van titanaten, Philips techn. T. **11**, 176-185, 1949; in het vervolg aangeduid met I.

[2]) Beneden −70 °C is $BaTiO_3$ rhomboëdrisch. Het desbetreffende overgangspunt, dat eveneens aanleiding geeft tot een laag maximum van ε (zie I, fig. 4), is in onze fig. 1 niet aangegeven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van apparaten. Onze aandacht gaat in dit artikel in het bijzonder uit naar dit soort toepassingen, waarbij de voornaamste eis is dat de capaciteit in verhouding tot de afmetingen zeer groot moet zijn. Variaties van 10 procent in beide richtingen, ten gevolge van temperatuurschommelingen en ten gevolge van een electrische voorspanning, zijn hierbij toegelaten. De diëlectrische verliezen mogen ook veel groter zijn ($\mathrm{tg}\,\delta < 0{,}03$).

Ook aan deze matige eisen voldoet $BaTiO_3$ niet. Vooral de sterke afhankelijkheid van ε van de temperatuur is een bezwaar. Zeer grote waarden van ε vertoont dit materiaal slechts in een beperkt temperatuurgebied, dat bovendien ongunstig gelegen is. Men kan echter gelukkig de eigenschappen van bariumtitanaat op vele wijzen beïnvloeden. Men kan in de eerste plaats door een oordeelkundig gekozen stookproces de ε-piek aanzienlijk verbreden. Verder is het mogelijk uit te gaan niet van $BaTiO_3$ maar van mengkristallen van deze stof met verwante verbindingen, die men verkrijgt door hetzij het Ba-ion, hetzij het Ti-ion, of beide ionen, door analoge ionen te vervangen. Daardoor kan de ε-piek naar een meer geschikt temperatuurgebied worden verplaatst, onafhankelijk van de maatregelen waardoor men deze piek nog kan verbreden. Ook kan men het materiaal „verdunnen" met een stof van al of niet verwante samenstelling, die dus als tweede phase tussen de kristallen van het oorspronkelijke materiaal optreedt. Kiest men hiervoor een stof die een kleinere temperatuurafhankelijkheid van ε vertoont, dan wordt de temperatuurafhankelijkheid van het mengsel verminderd. Behalve door het stookproces kan men ten slotte door het toevoegen van vreemde stoffen, die in het materiaal oplossen of zich tussen de kristalgrenzen afzetten, de eigenschappen gunstig beïnvloeden.

Door combinatie van deze maatregelen is het thans mogelijk een serie met $BaTiO_3$ verwante materialen te bereiden die wèl aan de boven omschreven eisen voldoen en die de toepassingsmogelijkheden van materialen met een grote ε aanzienlijk hebben doen toenemen. Wij zullen de opgesomde mogelijkheden nu één voor één aan een nadere beschouwing onderwerpen.

Beïnvloeding van de overgangspunten van $BaTiO_3$

De scherpe piek van de ε-T-kromme van $BaTiO_3$ bij $T = 123$ °C blijkt afhankelijk te zijn van de bereidingswijze van het materiaal. Voor dicht gesinterd, grofkristallijn materiaal, met kristalafmetingen groter dan 100 μ, vindt men een hoog maximum, met een sterke daling aan de zijde van de lage temperaturen. De grafiek $\varepsilon = f(T)$ (zie fig. 1, kromme *a*) vertoont dan veel overeenkomst met die van een eenkristal [3]).

Bereidt men het materiaal zodanig dat de kristalletjes veel kleiner zijn, dan constateert men een verlaging en verbreding van het maximum (fig. 1, kromme *d* [4])). Uit een uitvoerig onderzoek door middel van röntgenopnamen en uit metingen van de soortelijke warmte (in samenwerking met J. Volger in het Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven verricht) is ons gebleken dat in het keramische materiaal de kristallografische overgang, die bij een eenkristal scherp is en bij een zeer bepaalde temperatuur optreedt, over een groot temperatuurgebied verdeeld kan zijn, bijv. tussen 100 °C en 170 °C. In dit gebied vindt men dan naast elkaar twee kristalvormen, nl. de kubische, die bij een eenkristal boven 123 °C stabiel is, en de tetragonale, die bij het eenkristal beneden 123 °C optreedt.

Dat de individuele $BaTiO_3$-kristalletjes zo sterk uiteenlopende overgangspunten bezitten, is daaraan te wijten dat het overgangspunt van $BaTiO_3$ zeer gevoelig is voor uitwendige invloeden. Dit moge blijken uit onderstaande thermodynamische beschouwing.

Wij gaan uit van de formule voor de vrije enthalpie G:

$$G = U - TS + pV, \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

waarin U de inwendige energie, S de entropie, p de druk en V het molvolume voorstelt [5]). Wegens $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V$ volgt hieruit:

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p. \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

In *fig. 2* is schematisch weergegeven het verloop van de vrije enthalpie van de kubische phase (G_c) en van de tetragonale phase (G_t) in de buurt van het overgangspunt. De helling van deze lijnen wordt, aangezien

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$$

bepaald door de entropie S van de phasen; de hoek tussen de lijnen wordt bepaald door het entropieverschil $\Delta S = S_c - S_t$, dus ook door de overgangswarmte

$$\Delta H = T_{ct}\,\Delta S,$$

waarin T_{ct} de overgangstemperatuur tussen de tetragonale en de kubische phase voorstelt.

---

[3]) W. Merz, Phys. Rev. **75**, 687, 1949.
[4]) Vgl. ook H. Kniepkamp en W. Heywang, Z. ang. Physik **6**, 385-390, 1954 (No. 9).
[5]) Zie bijv. J. D. Fast, Entropie in wetenschap en techniek, Philips techn. T. **16**, 202-214 (speciaal blz. 211), 278-288 en 336-348, 1954 (No. 7, 9 en 11).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Indien door een of andere invloed de waarden van G_t en G_c worden veranderd met de bedragen dG_t en dG_c, die in waarde verschillen:

$$dG_c - dG_t = \Delta dG \neq 0,$$

dan volgt uit een eenvoudige meetkundige beschouwing dat de overgangstemperatuur verschuift volgens de formule:

$$dT_{ct} = \frac{\Delta dG}{\Delta S} = T_{ct}\frac{\Delta dG}{\Delta H}. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Met $T_{ct} = 396$ °K en $\Delta H = 220$ joule/mol (volgens metingen van J. Volger) vinden we dan:

$$dT = 1{,}8\,\Delta dG\,\frac{°C}{J/mol}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Voor sommige uitwendige invloeden is ΔdG gemakkelijk te berekenen. Wij beschouwen de invloed van de uitwendige druk, waarvoor wij uitgaan

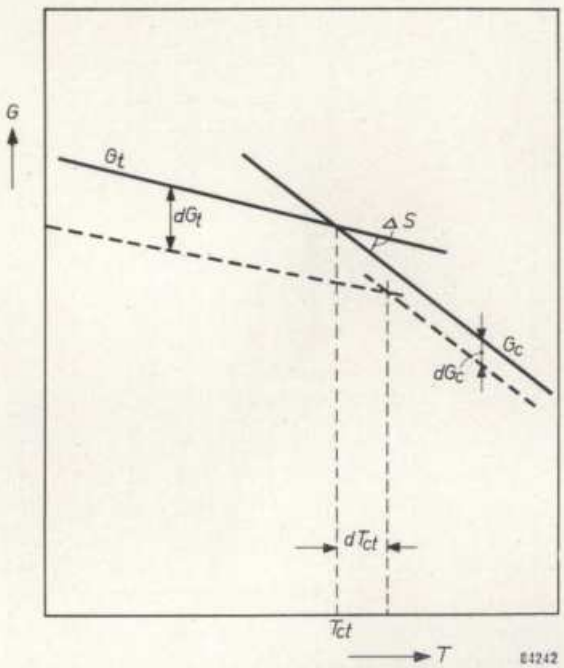


Fig. 2. Het verloop van de vrije enthalpie G met de temperatuur T (schematisch) voor kubisch $BaTiO_3$ (G_c) en voor tetragonaal $BaTiO_3$ (G_t). Het snijpunt van de lijnen levert de overgangstemperatuur T_{ct}. Dit snijpunt verschuift indien door een of andere oorzaak de lijnen G_c en G_t over verschillende afstanden dG_c resp. dG_t worden verplaatst.

van verg. (2). Voor een toeneming, bij constante temperatuur T, van de uitwendige druk met een bedrag dp, zodat $dG = V dp$, volgt in combinatie met (3) de bekende formule van Clapeyron:

$$dT_{ct} = T_{ct}\frac{\Delta V\,dp}{\Delta H}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De belangrijkste bijdrage tot ΔV is de spontane volumeverandering bij het overgangspunt, $V_c - V_t$.

Tabel I. Afmetingen van de elementaire cel van $BaTiO_3$ bij het overgangspunt ($T = 123$ °C).

	a in Å	b in Å	c in Å	v in Å^3	V in cm^3
kubisch (c)	4,006	4,006	4,006	64,288	38,701
tetragonaal (t)	4,000	4,000	4,021	64,336	38,730
verschil (c—t)	0,006	0,006	—0,015	—0,048	—0,029

In *tabel I* is ΔV berekend uit de formule $V = N_{Av}v$, waarin v het volume van de elementaire cel ($v = abc$) voorstelt [6]) en N_{Av} de constante van Avogadro ($6{,}02\cdot10^{23}$/mol). Met behulp hiervan vindt men voor een alzijdige druk p:

$$\Delta T_{ct} = -5{,}2\cdot10^{-8}\,p\,\frac{°C}{N/m^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

of (daar 1 atm = 101 325 N/m²) —5,3 °C per 1000 atm, hetgeen vrij goed overeenstemt met de door Merz [7]) experimenteel bij eenkristallen gevonden waarde, namelijk $-5{,}8\cdot10^{-3}$ °C per 1000 atm.

Indien de uitwendige druk niet alzijdig is, moet men rekening houden met het feit dat, bij overgang van de kubische naar de tetragonale phase, de orientatie van de tetragonale kristallen door de richting van de uitwendige kracht is gepredestineerd. Men kan dan formule (2), waarin slechts met een alzijdige druk is rekening gehouden, niet gebruiken. Bij een eenzijdige druk ontstaat een tetragonaal kristal met de c-as loodrecht op de drukrichting. In dit geval blijkt dat T_{ct} ten gevolge van de druk toeneemt, zodat

$$\Delta T_{ct} = +11{,}2\cdot10^{-8}\,p\,\frac{°C}{N/m^2}. \quad . \quad . \quad (7)$$

Indien echter het kristal een trekkracht ondervindt, dan ontstaat een tetragonale vorm met de c-as in de richting van de kracht, waarbij T_{ct} eveneens toeneemt [8]):

$$\Delta T_{ct} = +27{,}7\cdot10^{-8}\,p\,\frac{°C}{N/m^2}, \quad . \quad . \quad (8)$$

Voor een kracht van 1000 kg/cm² (ca. 10^8 N/m²) is ΔT dus 11 resp. 27 °C.

---

[6]) Hiervoor werd gebruik gemaakt van ongepubliceerde metingen van M. G. Harwood, Material Research Lab., Philips Electrical Ltd., Mitcham, Engeland.

[7]) W. Merz, Phys. Rev. **78**, 52-54, 1950.
Men vergelijke formule (6) met die voor het evenwicht ijs-water, waarvoor geldt $\Delta T = -8{,}8\cdot10^{-8}\,p$ °C/(N/m²). Ondanks het feit dat ΔV veel groter is (nl. 2 cm³ tegenover ca. 0,03 bij $BaTiO_3$) is $\Delta T/p$ van dezelfde orde van grootte, doordat ΔH voor water-ijs veel groter is (ca. 6000 J/mol tegenover 220 J/mol bij $BaTiO_3$).

[8]) Zie ook P. W. Forsbergh Jr., Phys. Rev. **93**, 686-692, 1954, die experimenteel voor een tweezijdige druk een kwadratisch effect heeft gevonden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het is hierdoor duidelijk, dat ten gevolge van inwendige spanningen, die kunnen optreden door ongelijkmatige koeling en die van de orde van 1000 kg/cm² kunnen zijn, gemakkelijk een spreiding in de overgangstemperatuur van enige tientallen graden kan optreden. Experimenteel blijkt vooral in fijnkristallijn materiaal de boven reeds genoemde spreiding van 100 °C tot 170 °C voor te komen.

Behalve door inwendige spanningen wordt de vrije enthalpie en daarmede het overgangspunt nog beïnvloed door andere oorzaken, welke evenmin in formule (2) tot uitdrukking komen. Als voorbeeld van zulke invloeden beschouwen wij het verschil in vrije oppervlakte-energie van de tetragonale en de kubische phase. Het is duidelijk dat deze invloed zich het sterkst zal doen gevoelen in fijnkristallijn materiaal, waarbij de totale inwendige oppervlakte groot is. Men verkrijgt dit materiaal in de regel door een zo laag mogelijke sintertemperatuur. De kans is daarbij groot dat de kristalgroei dan zo onvolkomen is dat er vele roosterfouten aanwezig zijn, die eveneens een bijdrage kunnen leveren tot de vrije enthalpie.

Uit het bovenstaande blijkt dat een combinatie van invloeden de mogelijkheid schept om de ε-T-kromme van het zuivere materiaal reeds ingrijpend te veranderen. Nog meer vrijheid in de keuze van de gedaante van deze kromme krijgt men als met de mogelijkheid van mengkristalvorming wordt rekening gehouden, die wij thans nader willen bezien

Mengkristallen van $BaTiO_3$ met verwante verbindingen

Bariumtitanaat vormt mengkristallen met vele andere stoffen, die evenals $BaTiO_3$ in de perofskietstructuur kristalliseren. Reeds door kleine hoeveelheden hiervan wordt de ε-T-kromme aanzienlijk beïnvloed. Uitvoerig bestudeerd is de invloed van $SrTiO_3$ (zie I). Door deze stof worden alle drie de overgangspunten naar lagere temperaturen verschoven. Men kan door toevoeging van $SrTiO_3$ de piek van 123 °C verplaatsen naar een temperatuur die ligt in het gebied waarin men de condensator wil toepassen. Bij mengkristallen van 75 pCt $BaTiO_3$ en 25 pCt $SrTiO_3$ bij voorbeeld ligt deze hoofdpiek bij ongeveer 50 °C.

Hetzelfde vinden wij bij de bereiding van mengkristallen, waarin niet het Ba-ion, maar het Ti-ion wordt vervangen, bijv. door mengen met $BaZrO_3$ of $BaSnO_3$. Ook het zirkonaat en het stannaat verschuiven de hoofdpiek naar lagere temperaturen.

Bij mengkristallen van $BaTiO_3$ met andere titanaten, zirkonaten en stannaten is de volumeverandering bij het overgangspunt kleiner en dus ook de invloed van mechanische spanningen. Daardoor wordt de spreiding in het overgangspunt geringer en de piek in de ε-T-kromme scherper [9]), ten minste in het geval van goed gesinterde, enigszins grofkristallijne preparaten.

Men moet dus naar andere middelen grijpen, zoals invloed van de kristalgrootte (kleine kristallen zijn gunstig) en van roosterfouten en inhomogeniteiten ten einde de gewenste verbreding en verlaging van de piek te verkrijgen.

Soms helpen in het geval van mengkristallen bijzondere omstandigheden mede om de gewenste verbreding tot stand te doen komen. Zo wordt het tweede overgangspunt, dat bij zuiver $BaTiO_3$ bij 10 °C ligt, door $BaZrO_3$ en $BaSnO_3$ naar hogere temperaturen verschoven. Bij bepaalde mengverhoudingen vallen het eerste en het tweede overgangspunt samen (zie de *figuren 3* en *4*). Mengkristallen waarvoor de beide overgangspunten dicht bij elkaar liggen, vertonen een lagere, bredere piek in de ε-T-kromme.

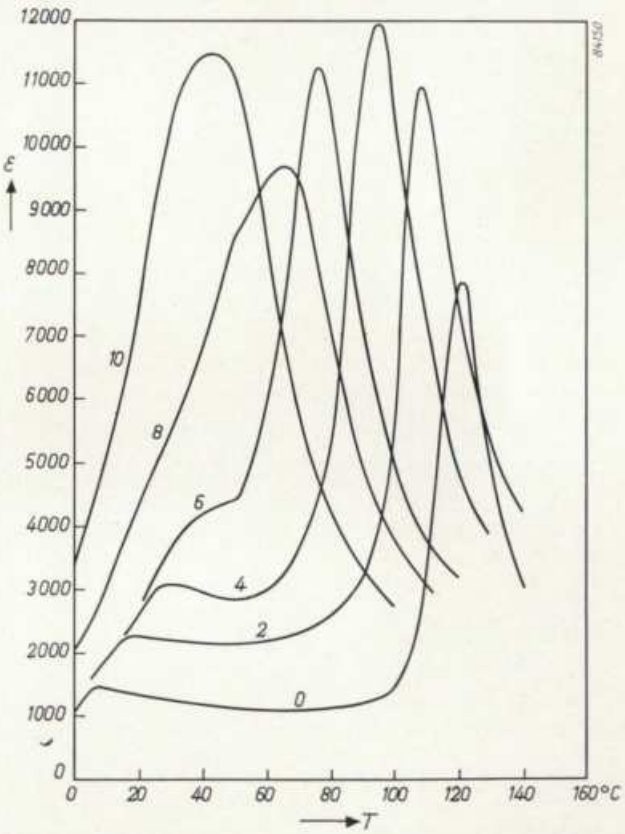


Fig. 3. ε-T-krommen van mengkristallen van $BaTiO_3$ en $BaSnO_3$. De cijfers bij de lijnen geven het gehalte aan $BaSnO_3$ in procenten. De mengkristallen hebben een hoger ε-maximum dan zuiver $BaTiO_3$. Bij de preparaten waarbij het eerste en het tweede overgangspunt dicht bij elkaar liggen (zie fig. 4) treedt een storing op waardoor dit effect minder duidelijk is.

[9]) G. A. Smolenski, M. A. Karamyshef en K. J. Rogachef, Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. **79**, 53-56, 1951.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Vaak ook krijgt men bij de fabricage van een uit mengkristallen bestaand condensatormateriaal zonder speciale maatregelen een ε-T-kromme met een breed maximum. Men gaat namelijk bij de fabricage van deze producten uit van poedervormige carbonaten en oxyden, zoals $BaCO_3$, $SrCO_3$, TiO_2 en ZrO_2. Deze stoffen moeten in vaste vorm met

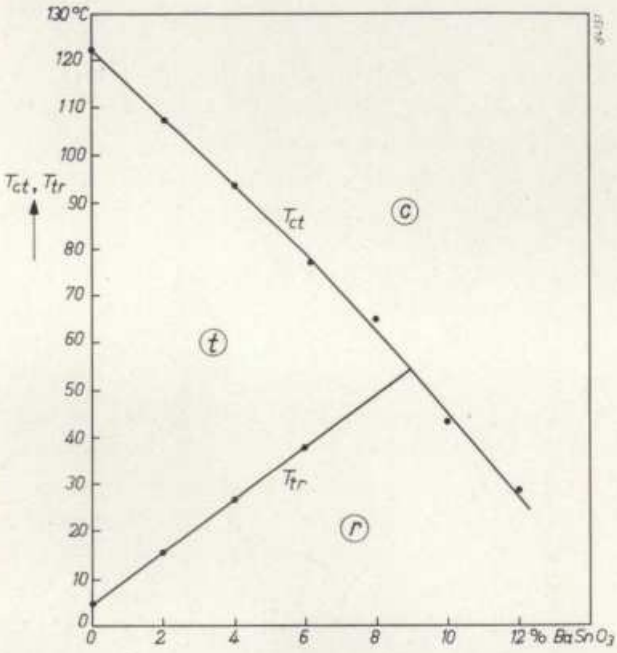


Fig. 4. De invloed van $BaSnO_3$ op de overgangspunten van $BaTiO_3$ (voor toevoegingen van $BaZrO_3$ geldt bijna dezelfde figuur) c = gebied van kubische structuur, t = tetragonaal, r = rhombisch.

elkaar reageren, waartoe diffusie van de betrokken ionen moet plaatsvinden. Bij lage stooktemperaturen verlopen de chemische reactie en de diffusie slechts langzaam, waardoor de kristalvorming onvolledig geschiedt, met als gevolg kleine kristallen en inhomogeniteiten en dus verbreding van de ε-piek. Dit geldt speciaal bij aanwezigheid van ZrO_2.

Invloed van een tweede phase

Een verdere mogelijkheid om de sterke temperatuurafhankelijkheid van de diëlectrische constante bij de genoemde materialen te verkleinen, is het verdunnen met een stof die geen of slechts een geringe verandering van de diëlectrische constante met de temperatuur vertoont. Voor een mengsel van keramische diëlectrica geldt ruwweg de mengregel van Lichtenecker [10]):

$$\log \varepsilon = v_1 \log \varepsilon_1 + v_2 \log \varepsilon_2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

waarin v_1 en v_2 de volumefracties van de componenten met diëlectrische constanten ε_1 en ε_2 voorstellen.

Heeft nu het eerste diëlectricum bij de temperaturen T_a en T_b de diëlectrische constanten ε_{1a} resp. ε_{1b} en het tweede de constanten ε_{2a} en ε_{2a}, dan vinden we uit de mengregel:

$$\log \varepsilon_a = v_1 \log \varepsilon_{1a} + v_2 \log \varepsilon_{2a},$$
$$\log \varepsilon_b = v_1 \log \varepsilon_{1b} + v_2 \log \varepsilon_{2b},$$
$$\log (\varepsilon_a/\varepsilon_b) = v_1 \log (\varepsilon_{1a}/\varepsilon_{1b}) + v_2 \log (\varepsilon_{2a}/\varepsilon_{2b}). \quad (10)$$

Indien nu de ε van het tweede diëlectricum een geringe afhankelijkheid van T vertoont, en $\varepsilon_{2a}/\varepsilon_{2b}$ dus weinig van 1 verschilt, dan ziet men dat door het mengen de logarithme van $\varepsilon_a/\varepsilon_b$ met een factor v_1 (<1) vermenigvuldigd wordt, onafhankelijk van de ε van de tweede phase.

Om volgens (9) tot een grote eindwaarde van ε te komen, is het natuurlijk gewenst voor de tweede phase een materiaal te kiezen dat zelf een grote ε heeft. In dit verband is het een gelukkige omstandigheid dat $CaTiO_3$ en $BaTiO_3$, hoewel beide kristalliserend in de perofskietstructuur, ten gevolge van het verschil in afmetingen van de elementaire cel niet in iedere verhouding mengkristallen vormen; bij bepaalde samenstellingen splitst het mengsel zich in een Ca-rijke en een Ca-arme phase. Nu is $CaTiO_3$ zelf een stof met een vrij grote ε ($\varepsilon = 130$ bij kamertemperatuur); de ε-T-kromme vertoont echter geen pieken. De temperatuurcoëfficient is negatief:

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT} = -1500 \cdot 10^{-6}\ (^\circ K)^{-1},$$

en constant in een groot temperatuurgebied. Hetzelfde geldt voor de Ca-rijke phase van de mengkristallen van Ca- en Ba-titanaat. Daarom is de Ca-rijke phase juist een ideale stof om de ε-T-kromme van de Ba-rijke phase te verbeteren. Hetzelfde geldt als men, ten einde het ε-maximum naar een lagere temperatuur te verplaatsen, nog een derde stof met perofskietstructuur toevoegt. Bovendien kan men dan natuurlijk de overblijvende piek weer verlagen en verbreden door bij lage temperatuur te stoken en inhomogeniteit te bevorderen. Een gunstige omstandigheid is hierbij dat de mengbaarheid van Ca- en Ba-titanaat bij afnemende temperatuur afneemt. Tijdens het afkoelen na het stoken treedt daardoor een voortschrijdende ontmenging op, die echter niet tot een evenwichtstoestand leidt. Hierdoor ontstaan een extra inhomogeniteit en inwendige spanningen, waardoor de ε-T-kromme nog verder wordt verbreed.

[10]) K. Lichtenecker, Phys. Z. **27**, 115-158, 1926.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Wij zullen thans een tweetal systemen bespreken, waarbij de boven besproken ontmenging een rol speelt.

1) Het systeem $BaTiO_3$-$SrTiO_3$-$CaTiO_3$. Dit systeem met vijf componenten (Ba, Sr, Ca, Ti, O) is in feite een ternair systeem; het is namelijk beperkt tot samenstellingen $MTiO_3$ met perofskietstructuur (M = Ba, Sr of Ca); alle samenstellingen en evenwichten zijn dus grafisch voor te stellen in een driehoek met op de hoekpunten de drie genoemde titanaten (*fig. 5*), en elk punt is door twee coördinaten bepaald.

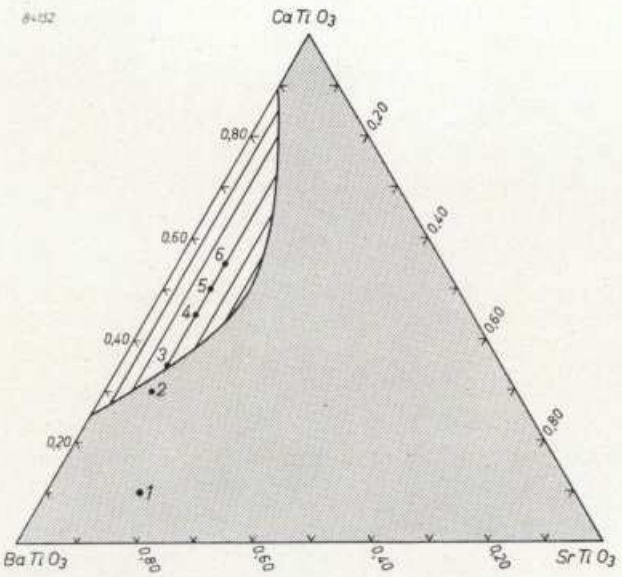


Fig. 5. Phasendiagram bij 1350 °C van het stelsel $BaTiO_3$-$SrTiO_3$-$CaTiO_3$. $BaTiO_3$ en $CaTiO_3$ zijn slechts gedeeltelijk mengbaar: willekeurige mengsels van deze twee stoffen vallen uiteen in twee met elkaar in evenwicht zijnde phasen, nl. mengkristallen met 26 % $CaTiO_3$ + 74 % $BaTiO_3$ en mengkristallen met 89 % $CaTiO_3$ + 11 % $BaTiO_3$. De mengbaarheid wordt verbeterd door de toevoeging van $SrTiO_3$. In het ontmenggebied verbinden de rechte lijnen (connoden) de met elkaar in evenwicht zijnde mengkristallen.

$SrTiO_3$ vormt in alle verhoudingen mengkristallen zowel met $BaTiO_3$ als met $CaTiO_3$. Het kristalliseert kubisch met een roosterconstante (3,90 Å) die het midden houdt tussen de over de kristalrichtingen gemiddelde waarden van $CaTiO_3$ (3,82 Å) en $BaTiO_3$ (4,00 Å), die beide in kristalstructuur een weinig van de kubische structuur afwijken. In een dergelijk geval neemt meestal de mengbaarheid van de oorspronkelijke componenten (hier Ca en Ba) toe naarmate meer van de derde component (hier Sr) wordt toegevoegd. Dit wordt dan ook in dit geval gevonden, zoals blijkt uit fig. 5, waarin het ontmenggebied (tweephasengebied) is aangegeven. In dit gebied zijn een aantal rechte lijnen getekend, ongeveer evenwijdig aan de zijde $BaTiO_3$-$CaTiO_3$. Dit zijn de zg. coëxistentielijnen of connoden. De eindpunten van elke connode, gelegen op de grens van het tweephasengebied, geven de samenstellingen aan van de beide phasen waarin een op de connode gelegen mengsel uiteenvalt. De hoeveelheden van beide phasen zijn omgekeerd evenredig met de afstanden van het punt dat de bruto samenstelling aangeeft tot de beide eindpunten. In fig. 5 zijn ook een aantal onderzochte samenstellingen aangegeven en in *fig. 6* de bijbehorende ε-T-krommen.

2) Het systeem $BaTiO_3$-$CaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaZrO_3$. Dit is eveneens in een plat vlak te beschrijven, omdat ook hierin uitsluitend verbindingen met de samenstelling ABO_3 optreden die alle de perofskietstructuur bezitten. Het aantal variabelen is dus wederom twee: men kan de verhouding Zr/Ti weergeven door de breuk $x/(1-x)$ en de verhouding Ca/Ba door de breuk $y/(1-y)$. Zet men x en y als rechthoekige coördinaten uit, dan zijn alle denkbare samenstellingen gelegen binnen het vierkant $0<x<1$, $0<y<1$. De plaats van de ε-piek is voornamelijk bepaald door de verhouding Zr/Ti, dus door de parameter y. *Fig. 7* toont het ontmengingsgebied, waarin de connoden zijn aangegeven, *fig. 8* de ε-T-krommen voor een viertal preparaten met de in fig. 7 aangegeven samenstellingen.

Het genoemde systeem is eveneens beschreven

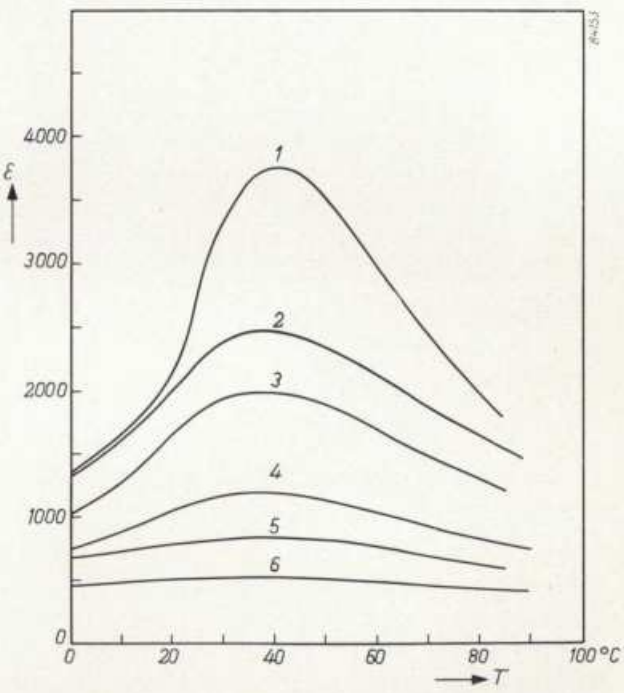


Fig. 6. ε-T-krommen van gesinterde preparaten bestaande uit $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ en $CaTiO_3$, waarvan de samenstellingen met de nummers *1* tot *6* zijn aangegeven in fig. 5. De samenstellingen *3-6* liggen in het tweephasengebied (ontmenggebied) met in deze volgorde toenemende hoeveelheid van de $CaTiO_3$-rijke phase, waardoor de hierbij behorende ε-T-krommen een steeds vlakker verloop hebben.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

door McQuarrie en Behnke [11]). Onze resultaten wijken echter een weinig af van die van genoemde onderzoekers, speciaal in het voor technische diëlectrica belangrijke gebied in de buurt van het hoekpunt $BaTiO_3$, dat daarom in het bijzonder door ons werd onderzocht.

Zoals reeds uit het werk van de genoemde auteurs blijkt en ook in fig. 7 is te zien, verlopen de connoden zodanig dat het systeem vrijwel uiteenvalt in twee ternaire systemen, nl. het systeem $CaTiO_3$-$BaTiO_3$-$BaZrO_3$ en het systeem $CaTiO_3$-$CaZrO_3$-$BaZrO_3$.

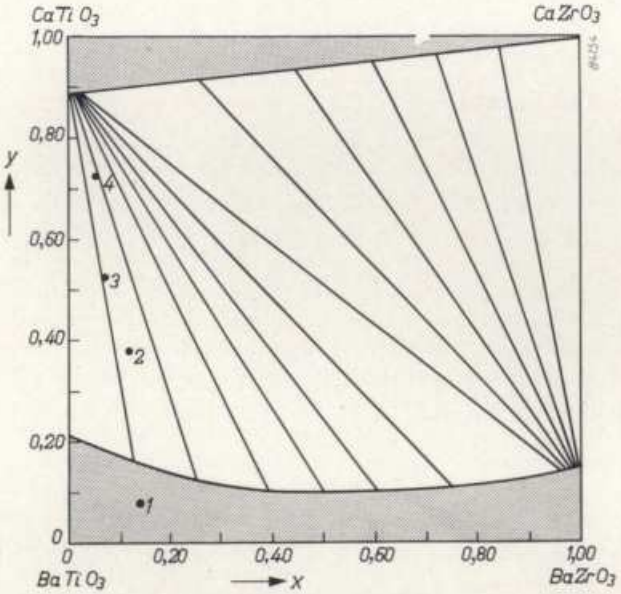


Fig. 7. Phasendiagram bij 1300 °C van het stelsel $BaTiO_3$-$CaTiO_3$-$CaZrO_3$-$BaZrO_3$ met twee perofskietphasen (geschaduwd aangegeven). De verhouding Zr/Ti is $x/(1-x)$, de verhouding Ca/Ba is $y/(1-y)$. De rechte lijnen in het ontmengingsgebied stellen de connoden voor. Uit het verloop van de connoden is te zien dat de combinatie $BaZrO_3 + CaTiO_3$ stabieler is dan de combinatie $BaTiO_3 + CaZrO_3$.

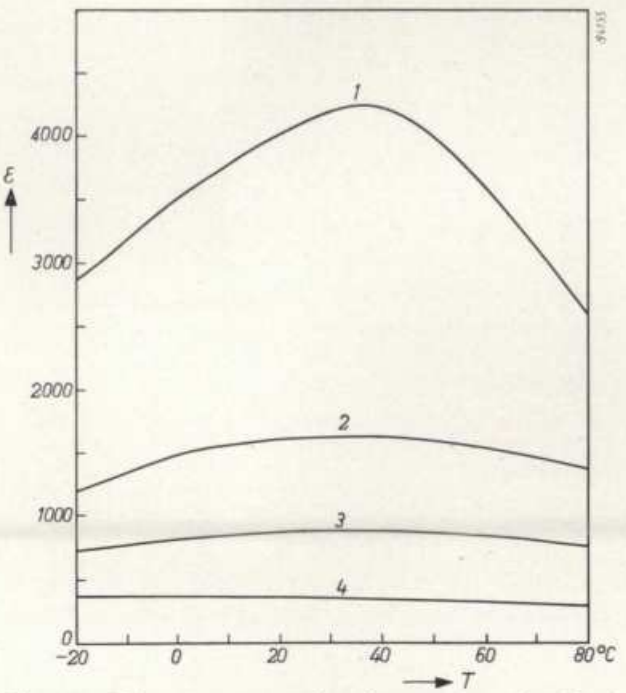


Fig. 8. ε-T-krommen van gesinterde preparaten bereid uit $BaCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 en ZrO_2, waarvan de samenstellingen met de nummers *1* tot *4* zijn aangegeven in fig. 7. Ook hier komt de sterk afvlakkende werking van het toenemende gehalte aan de $CaTiO_3$-rijke phase tot uiting.

[11]) M. McQuarrie en F. W. Behnke, J. Am. Ceram. Soc. **37**, 539-543, 1954.

Men kan het gedrag dat in fig. 7 tot uiting komt, gemakkelijker begrijpen als men het systeem (Ba, Ca) (Ti, Zr)O_3 vergelijkt met een eenvoudiger systeem dat zich ongeveer evenzo gedraagt, nl. het systeem Fe-Ni-FeO-NiO. Dit systeem is ook bepaald door twee parameters, nl. de verhouding Ni/Fe en de verhouding oxyde-metaal. Eenvoudigheidshalve kan men onderstellen dat er geen metaal in het oxyde oplost en evenmin oxyde in het metaal. De eenphasegebieden schrompelen dan samen tot de zijde Fe-Ni ($y = 0$) en de zijde FeO-NiO ($y = 1$) (zie *fig. 9*). Wordt een FeNi-mengsel gedeeltelijk geoxydeerd, dan zal, wegens de veel grotere affinitieit van Fe tot O, hoofdzakelijk FeO gevormd worden. De tweephasenlijnen (connoden) worden dus rechte lijnen die het hoekpunt FeO ($x \approx 0$, $y = 1$) verbinden met de punten van de lijn FeNi ($y = 0$).

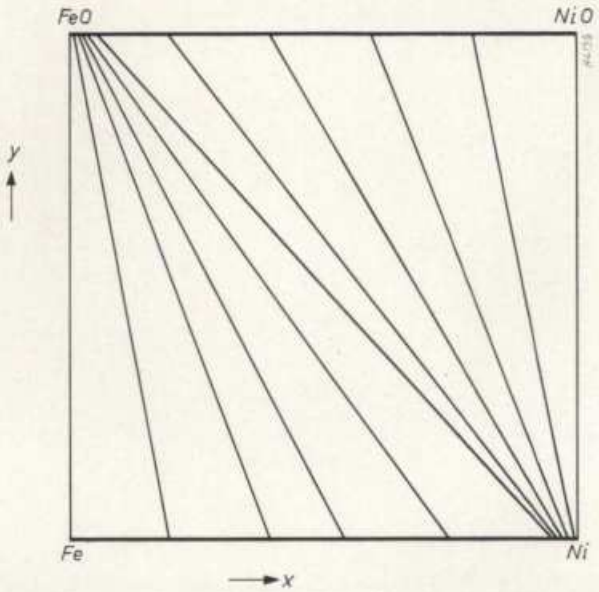


Fig. 9. Phasendiagram van het stelsel Fe-Ni-FeO-NiO (schematisch). Dit diagram dient ter verduidelijking van fig. 7. Het verloop van de connoden is getekend in overeenstemming met het feit dat de combinatie Ni + FeO stabieler is dan de combinatie Fe + NiO.

Wordt omgekeerd een oxydemengkristal (Fe, Ni)O gedeeltelijk gereduceerd, dan wordt in hoofdzaak Ni gevormd en dus het metaal in het diagram voorgesteld door een punt dat nagenoeg met het hoekpunt Ni samenvalt ($y = 0$, $x \approx 1$). De rest van het diagram wordt dus gevuld met connoden die het hoekpunt Ni verbinden met punten van de lijn FeO-NiO ($y = 1$). Beschouwt men in het bijzonder het midden van het vierkant ($x = y = 0{,}5$), dan ziet men dat het systeem bij deze totaalsamenstelling vrijwel uiteenvalt in FeO + Ni en niet in de combinatie NiO + Fe, die aan de andere diagonaal beantwoordt. Dit hangt samen met het feit dat bij de reactie $NiO + Fe \rightleftarrows FeO + Ni + Q$ de reactiewarmte Q positief en de reactie dus exotherm is. De reactiewarmte bepaalt in hoofdzaak het verschil in vrije enthalpie omdat de entropie-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

verschillen in dit geval te verwaarlozen zijn, en maakt dat de vrije enthalpie van FeO + Ni kleiner is dan die van NiO + Fe en dus de eerste combinatie de meest stabiele.

Op dezelfde wijze wijst het optreden van de diagonaal, die in fig. 7 ongeveer van $CaTiO_3$ naar $BaZrO_3$ loopt en die de beide „ternaire" systemen scheidt, erop dat de reactie

$$BaTiO_3 + CaZrO_3 \rightleftarrows CaTiO_3 + BaZrO_3 + Q$$

exotherm is ($Q>0$), zodat de rechtse combinatie de meest stabiele is.

Een soortgelijk gedrag als boven beschreven voor (Ba, Ca) (Ti, Zr)O_3 vindt men in het systeem (Ba, Ca) (Ti, Sn)O_3.

Tracht men stoffen te bereiden van de samenstelling (Ba, Ca) (Ti, Ce)O_3, dan ontstaat een tweephasig systeem (gedeeltelijk zelfs driephasig), waarvan de hoofdzakelijk uit $CaCeO_3$ bestaande phase een kleine vrije enthalpie bezit. Dit is te zien in *fig. 10*, waarin de diagonaal, die de beide practisch ternaire systemen scheidt, thans loopt van $BaTiO_3$ naar $CaCeO_3$, in tegenstelling met fig. 7.

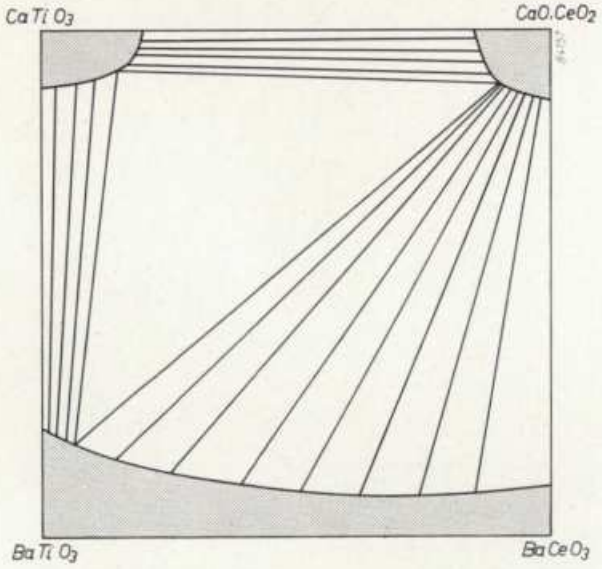


Fig. 10. Phasendiagram van het stelsel $BaTiO_3$-$CaTiO_3$-$CaO.CeO_2$-$BaCeO_3$ (schematisch). In dit diagram treedt behalve de twee perofskietphasen een derde phase bij het hoekpunt $CaO.CeO_2$ op, met fluoriet(CaF_2)-structuur. De vrije enthalpie van de fluorietphase is hier zo klein dat de connoden in dit diagram anders verlopen dan in fig. 7.

In fig. 10 is de stof $CaCeO_3$ aangegeven als $CaO.CeO_2$. De vervanging van het Ti-ion door een willekeurig ander 4-waardig ion leidt namelijk niet altijd tot verbindingen van het perofskiettype. Tracht men de stof $CaCeO_3$ te bereiden, dan blijkt dat deze niet in de perofskietstructuur kristalliseert, maar een oplossing vormt van CaO in CeO_2, die, evenals CeO_2 zelf, de fluorietstructuur vertoont [12]).

[12]) H. Gränicher, Helv. Phys. Acta **24**, 619-622, 1951.

Overigens hebben de ceraten, en ook $CaO.CeO_2$, een vrij kleine ε ($\varepsilon \approx 35$). Daarom heeft het toevoegen van Ce aan een (Ba, Ca)-titanaat een minder gunstig effect dan de boven beschreven toevoeging van Zr of Sn.

De stabilitiet van de stoffen met perofskietstructuur

Het bovenstaande brengt ons nader tot de kwestie van de stabiliteit der perofskietverbindingen. Men kan de waarde van de vrije enthalpie (die de stabiliteit bepaalt) in verband brengen met het meer of minder passen van de ionen in het perofskietrooster.

De belangrijkste bijdrage tot de vrije enthalpie wordt weliswaar geleverd door het electrostatische deel van de roosterenergie (Coulomb-energie). Vergelijkt men echter deze bijdragen voor de combinatie $BaTiO_3 + CaZrO_3$ met die voor de combinatie $CaTiO_3 + BaZrO_3$, dan blijken deze, berekend voor een ideale perofskietstructuur, vrijwel gelijk te zijn. De roosterenergie is namelijk A/a, waarin A de Madelungconstante en a de celafmeting van een bepaalde component voorstelt. Voor de genoemde stoffen is (in de genoemde volgorde) a gelijk aan 4,00, 4,00, 3,82 resp. 4,18 Å, en men vindt enerzijds

$$\frac{1}{4{,}00} + \frac{1}{4{,}00} = 0{,}500;\ \text{anderzijds}\ \frac{1}{3{,}82} + \frac{1}{4{,}18} = 0{,}501.$$

Onder deze omstandigheden worden secundaire invloeden, zoals het meer of minder passen van de ionen in het rooster, van belang voor het verschil in vrije enthalpie.

Een maatstaf voor dit passen is de tolerantiefactor t van Goldschmidt (zie I):

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}}. \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Hierin stellen R_A, R_B en R_O voor de stralen der als bollen gedachte grote metaalionen (A), kleine metaalionen (B) en zuurstofionen (O). Voor goed passende samenstellingen, zoals $SrTiO_3$, is $t \approx 1$. Ook de Ba-verbindingen passen vrij goed. Bij de Ca-verbindingen treden grotere afwijkingen op, zoals blijkt uit *tabel II*.

Tabel II. Tolerantiefactor t voor diverse perofskietverbindingen, berekend met behulp van volgens Zachariasen gecorrigeerde ionenstralen.

$CaTiO_3$	0,94	$BaTiO_3$	1,07
$CaSnO_3$	0,91	$BaSnO_3$	1,025
$CaZrO_3$	0,87	$BaZrO_3$	0,98
„$CaCeO_3$"	0,82	$BaCeO_3$	0,92

Als men de waarde van $|t-1|$ als een maat voor de vrije enthalpie beschouwt, dan vindt men in het systeem (Ba, Ca) (Ti, Zr)O_3 als meest stabiele combinatie $BaZrO_3 + CaTiO_3$. In het boven besproken systeem (Ba, Ca) (Ti, Ce)O_3 zou volgens de tabel de combinatie $BaCeO_3 + CaTiO_3$ de meest

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

stabiele zijn. Maar de „verbinding" $CaO.CeO_2$, die, zoals boven reeds werd vermeld, de fluorietstructuur bezit, heeft een zoveel kleinere vrije enthalpie dat ten gevolge hiervan de andere combinatie, namelijk $BaTiO_3 + CaO.CeO_2$ het meest stabiel is.

Invloed van vreemde bijmengsels

Tot nu toe werd in hoofdzaak gesproken over de beïnvloeding van het gedrag van $BaTiO_3$ door mengkristalvorming met stoffen die zelf ook de perofskietstructuur bezitten. Het is echter gebleken dat ook vele andere stoffen in geringe hoeveelheden in $BaTiO_3$ oplossen en dan soms een grote invloed hebben op de vorm van de ε-T-kromme. Het is nog niet met zekerheid bekend of hun werking berust op een belemmering van de kristalgroei of op een specifieke invloed in het materiaal zelf. In elk geval bestaat deze invloed dan niet, of slechts in geringe mate, uit het verschuiven van de overgangstemperaturen. Daarvoor zijn de hoeveelheden te gering. Waarschijnlijk is de voornaamste werking een invloed op de kristalgroei tijdens het sinteren en een belemmering van de overgang van de kubische naar de tetragonale structuur. Deze verandering van de kristalstructuur geschiedt namelijk zo, dat rijen ionen van de ene soort gezamenlijk verschuiven ten opzichte van rijen ionen van een andere soort. Indien nu de kristalstructuur verstoord wordt, door het oplossen van vreemde stoffen die niet in de normale perofskietstructuur passen, dan wordt de overgang geheel of gedeeltelijk belemmerd. Een gunstige neveninvloed is, dat door de vreemde toevoegingen de diëlectrische hysteresislus sterk ingedrukt wordt, zodat de niet-lineaire eigenschappen, die zuiver $BaTiO_3$ beneden 123 °C in sterke mate vertoont, voor een deel verdwijnen.

Een bezwaar is echter dat sommige verontreinigingen de kristallografische overgang slechts tijdelijk belemmeren, dus feitelijk slechts vertragen. Hierdoor ontstaat een langdurige nawerking, die men constateert als een langdurige voortgaande daling van de diëlectrische constante in materiaal dat van een temperatuur boven het overgangspunt tot kamertemperatuur is afgekoeld.

Een van de vreemde stoffen die met succes zijn toegepast voor verbetering van de ε-T-kromme, is magnesiumoxyde, dat in de vorm Mg_2TiO_4 aan het systeem (Ba, Sr, Ca)TiO_3 wordt toegevoegd. De ε-T-krommen van dergelijke preparaten zijn in *fig. 11* afgebeeld.

Het hier besproken onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met V. I. Middel van het Material Research Laboratory, Philips Electrical Ltd., Mitcham (Engeland), J. Möllers van de Deutsche Philips Ges. m. b.H. Keramische Werke, Hamburg, en G. H. Weber en N. W. Smit van het Keramisch Laboratorium der Philipsfabrieken te Eindhoven.

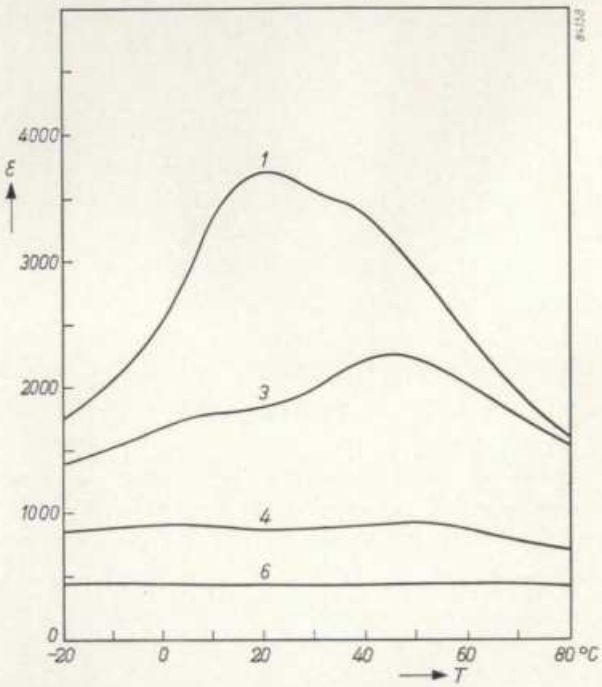


Fig. 11. ε-T-krommen van een reeks preparaten uit het stelsel $BaTiO_3$-$SrTiO_3$-$CaTiO_3$ waaraan ongeveer 10 % Mg_2TiO_4 toegevoegd is. De samenstellingen (berekend zonder het Mg_2TiO_4) voor *1*, *3*, *4*, *6* komen ongeveer overeen met de gelijknamige punten in fig. 5. Door de invloed van de toevoeging zijn de krommen vlakker dan die van fig. 6.

Samenvatting. $BaTiO_3$ en verwante verbindingen met perofskietstructuur vertonen zeer hoge waarden van de diëlectrische constante. In bepaalde temperatuurgebieden vertoont ε, als functie van de temperatuur T uitgezet, hoge pieken, die samenhangen met kristallografische overgangspunten. Daar de waarden van de overgangstemperaturen gevoelig zijn voor allerlei invloeden (inwendige spanningen, oppervlakteverschijnselen, roosterfouten), heeft de wijze van stoken grote invloed op de vorm van de ε-T-kromme. Men kan deze kromme verder beïnvloeden door mengkristalvorming (verplaatsing van de pieken), door het materiaal te verdunnen met een tweede phase die een regelmatiger ε-T-kromme bezit, en ook door toevoegen van kleine hoeveelheden van vreemde stoffen (zoals Mg_2TiO_4) die zelf niet volgens de perofskietstructuur kristalliseren maar toch in het materiaal een plaats vinden, hetzij opgelost of tussen de kristallen. Door dergelijke toevoegingen wordt tevens de diëlectrische hysteresis grotendeels onderdrukt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

HET ONDERZOEK VAN DE BESTRIJDING VAN DIERLIJKE PLAGEN

door J. MELTZER *).

632.9:632.6/.7

Land- en tuinbouw hebben een onafgebroken strijd te voeren tegen ziekten en plagen van het gewas. Welke gevaren er dreigen wanneer men niet voortdurend bestrijdingsmiddelen in voldoende hoeveelheid bij de hand houdt, is onlangs nog gebleken met de sprinkhanenplaag in Marokko, waar in korte tijd enorme schade werd aangericht. Naar uitbreiding van het arsenaal van chemische bestrijdingsmiddelen wordt allerwegen intensief gezocht, o.a. op Boekesteyn. Het daar verrichte onderzoek heeft o.a. geleid tot een nieuw middel tegen de spintmijt.

Cultuurgewassen staan voortdurend bloot aan aantasting, ja zelfs aan vernietiging, door velerlei ziekten en plagen. Een overzicht van deze schadelijke invloeden, alsmede van de chemische middelen die ons ter bestrijding ervan ten dienste staan, is onlangs in dit tijdschrift verschenen [1]); het zal hier verder worden aangehaald als I. Zoals daar werd uiteengezet, kan men de plagen verdelen in plantaardige (schimmels, onkruid) en dierlijke. Alleen met deze laatste zullen we ons hier bezighouden.

Hoewel het dierenrijk zeer uiteenlopende vormen omvat, van de microscopische niet-cellulaire oerdiertjes (Protozoa) af tot het grootste zoogdier toe, hebben de insecten verreweg het grootste aandeel. Volgens Imms [2]) behoort 70 % van alle bekende diersoorten tot de insecten, d.i. een 700 000 soorten, terwijl men vermoedt dat dit nog geen vijfde gedeelte is van het werkelijk bestaande aantal soorten insecten. In deze groep vindt men verreweg de meeste schadelijke dieren. Niet onvermeld mag blijven dat er ook talrijke nuttige insecten zijn, nuttig hetzij omdat ze in cultuurgewassen de bevruchting tot stand brengen, hetzij omdat ze de natuurlijke vijanden van schadelijke dieren zijn. Het naast elkaar bestaan van schadelijke en nuttige insecten maakt de bestrijding van de eerstgenoemde tot een complex probleem.

Na de insecten zijn de belangrijkste schadelijke dieren: knaagdieren (ratten, muizen), slakken, wormen (in het bijzonder bepaalde „aaltjes") en de aan de insecten verwante mijten, die tot de spinachtigen behoren. Op Boekesteyn worden verscheidene proefdiersoorten op grote schaal gekweekt, zoals vliegen (zie fig. 2 van het artikel I), klanders (in graan levende snuitkevertjes), meelmotten, meelkevertjes (Tribolium), coloradokevers, thrips (Thysanoptera), cyste-aaltjes, spintmijten, enz.

Maagvergiften en contactvergiften

Alvorens in te gaan op het werk dat op Boekesteyn wordt verricht, is het wellicht goed even stil te staan bij de historische ontwikkeling van de insecticiden, omdat we daarbij tevens een idee krijgen omtrent de werking van deze stoffen.

Al naar de wijze waarop een vergift werkzaam is, spreekt men van maagvergiften (ook wel vraatvergiften genoemd) of van contactvergiften. In de vorige eeuw had men voor de bestrijding van insecten alleen algemene (in tegenstelling met specifieke) maagvergiften tot zijn beschikking, zoals loodarsenaat. Deze vergiften waren echter niet alleen gevaarlijk voor insecten, maar voor alle dieren en ook voor de mens. Een andere nadeel van de maagvergiften is dat ze alleen dodelijk zijn voor insecten indien deze een relatief grote hoeveelheid blad eten. Zuigende insecten en spintmijten daarentegen, die geen blad eten maar hun steeksnuit in de plant boren om plantensappen op te nemen, worden niet gedood door een maagvergift dat boven op de plant ligt. Om deze dieren te bestrijden, moet men gebruik maken van een zg. contactvergift.

Minerale en plantaardige contactvergiften

Aan het eind van de 19e eeuw kwamen petroleum en teerolie in gebruik als contactvergift voor schildluizen. Later werden speciale mineralen en teeroliën ontwikkeld voor de bestrijding van de wintereieren van verschillende insecten en van spintmijten, welke in het ei-stadium op vruchtbomen overwinteren.

Op de werkingswijze van deze oliën kunnen wij hier niet ingaan. Voor ons betoog is slechts van belang dat ze niet werken als maagvergift doch als contactvergift. Hun bruikbaarheid wordt echter aanzienlijk beperkt door het feit dat ze alleen dienst kunnen doen wanneer de bomen geen blad dragen, daar anders meer schade dan goed zou worden gedaan.

*) Agro-biologisch laboratorium Boekesteyn, N.V. Philips-Roxane, 's-Graveland.

[1]) R. van der Veen, „Boekesteyn", het phytopharmaceutisch laboratorium van de N.V. Philips-Roxane, Philips techn. T. **16**, 353-359, 1954 (No. 12).

[2]) A. D. Imms, A general textbook of entomology, Methuen, Londen 1946.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het eerste contactvergift dat tegen insecten werd gebruikt, is van plantaardige oorsprong: nicotine, dat reeds aan het eind van de 17e eeuw op kleine schaal werd toegepast als aftreksel van tabak. Maar ook dit vergift is uiterst gevaarlijk voor de mens en het dringt via de menselijke huid snel binnen. Toen omstreeks 1925 gemalen Derriswortel op de markt kwam, was dat een grote vooruitgang, omdat dit product een contactvergift (rotenon) bleek te bevatten dat wel sterk werkzaam is op insecten, maar weinig giftig is voor de mens. Bovendien was het veel goedkoper dan nicotine en de inmiddels bekend geworden pyrethrinen (bereid uit Pyrethrum), die thans nog in de huishouding tegen insecten worden gebruikt.

Synthetisch-organische contactvergiften

Met de ontdekking van DDT [6] [3]) kwam het eerste synthetisch-organische contact-insecticide op de markt. Het zou hier te ver voeren, de revolutionaire gevolgen ervan voor de insectenbestrijding te beschrijven. Vermeld zij slechts dat deze ontdekking aan de chemische industrie de grote stoot heeft gegeven om dit terrein verder te exploreren.

Eén van de redenen hiervan is in het artikel I al aangestipt: men moet oppassen, met de te verdelgen insectensoort niet tevens de natuurlijke vijanden ervan uit te roeien. Het ideaal zou zijn, dat men beschikte over een aantal stoffen waarvan ieder voor zich werkzaam is tegen één schadelijke insectensoort, zonder giftig te zijn voor andere dieren — een serie zeer specifieke (selectieve) stoffen dus.

Een andere reden voor het intensieve speurwerk is het merkwaardige feit dat, hoe doeltreffend een insecticide voor enkele of zelfs vele plagen ook is, er telkens weer insectensoorten blijken te bestaan die op de een of andere wijze aan de dodende werking ontsnappen. Wij willen hier volstaan met het noemen van slechts één oorzaak: talrijke insectensoorten zijn door hun bouw, levenswijze of physiologie van nature tegen de werking van bepaalde vergiften beschermd. Sommige bij voorbeeld leven *in* de plant (in hout, bast, blad of stengel) en zijn zodoende moeilijk van buiten af bereikbaar; zulke dieren kan men alleen bestrijden vanuit het inwendige der plant.

Emphytische (systemische) middelen

Alle bovengenoemde insecticiden worden door bespuiting of bestuiving op de plant gebracht; men zou ze daarom ectophytisch kunnen noemen, d.i. *op* de plant liggend. Een ectophytisch contactvergift doodt vriend en vijand onder de insecten want parasieten en roofvijanden van het te verdelgen insect, en ook bijen, worden niet gespaard. Een ander bezwaar van ectophytische middelen is dat de loten die de plant na de behandeling ontwikkelt, niet in de bescherming delen. Bovendien staat het aangebrachte laagje bloot aan zon, regen en wind, zodat het onder ongunstige weersgesteldheid snel aan werkzaamheid kan inboeten.

Deze nadelen gelden niet, of althans in mindere mate, voor vergiften die *in* de plant worden opgenomen en zich met de sapstromen door de hele plant heen verspreiden. Jonge scheuten, na de behandeling ontstaan, zijn dan ook van meet af aan mede beschermd; het weer heeft geen directe invloed meer; de zich in de plant ophoudende insecten, waarvan in de vorige paragraaf sprake was, vallen wèl binnen het bereik van het vergift, evenals zuigende insecten en mijten, terwijl nuttige insecten, die geen plantendelen eten of er sappen uit opnemen, geen gevaar lopen.

De bestrijdingsmiddelen die door de plant worden opgenomen, noemt men tegenwoordig vaak systemische middelen. De minder juiste term „systemisch" zouden wij, in navolging van Prof. Kuenen, liever willen vervangen door „emphytisch", wat zowel *in* als *door* de plant betekent en een duidelijke tegenstelling met „ectophytisch" vormt. De tot dusverre bekende emphytische middelen, bij voorbeeld schradan [12], zijn alle voor de mens zeer giftig (mede een reden waarom de ectophytische middelen, ondanks de opgesomde bezwaren, nog allerminst hebben afgedaan).

Kunstmatige resistentie

Dit overzicht mag niet besloten worden zonder dat de kunstmatige resistentie is genoemd, d.i. een weerstand die in bepaalde insecten door sommige insecticiden wordt opgewekt. Zo kent men vliegen die bestand zijn geworden tegen DDT, en mijten die zelfs resistentie tegen het zware vergift parathion [10] hebben verworven.

Met de mogelijkheid van het ontstaan van resistentie moet bij het onderzoek terdege rekening worden gehouden. Op Boekesteyn worden dan ook geregeld resistente vliegen in het onderzoek betrokken, zoals we aanstonds zullen zien.

Richtlijnen voor het onderzoek op Boekesteyn

Na het voorafgaande zal het geen verwondering wekken dat bij het zoeken naar middelen tegen dierlijke plagen onze belangstelling in de eerste

[3]) Cijfers tussen rechte haken verwijzen naar de structuurformules in het Aanhangsel.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

plaats uitgaat naar contactvergiften; een maagvergift interesseert ons eigenlijk alleen indien het emphytisch werkzaam blijkt te zijn. Verder geldt als richtlijn dat gezocht moet worden naar specifieke middelen, die vijanden van het te verdelgen insect niet aantasten, voor mens en huisdier weinig giftig zijn en geen, of slechts in geringe mate, resistentie verwekken. Voorts moet als eis worden gesteld dat een spuit- of stuifresidu op de plant in staat is de zich er later op neerzettende insecten te doden. Wij maken daarom slechts zelden gebruik van methodes waarbij de insecten zelf bestoven of bespoten worden.

Het onderzoek op Boekesteyn geschiedt deels „in glas", deels op levende planten. Daarna volgt — zoals in het artikel I al werd geschetst — een voortgezet onderzoek van die stoffen welke de eerste toets hebben doorstaan.

Onderzoek in glas

Voor het toetsen van stoffen tegen klanders en vliegen maken wij gebruik van petrischalen die aan de binnenzijde zijn bedekt met een laagje van de te onderzoeken stof. Het laagje wordt verkregen door de stof in een bepaalde concentratie op te lossen in een vluchtig oplosmiddel (veelal aceton) en een bekende hoeveelheid oplossing in de schaal te gieten; door ronddraaien en schudden wordt de stof tijdens het verdampen van het oplosmiddel gelijkmatig verdeeld (*fig. 1*). Voor proeven met klanders worden bodem, wanden en deksel behandeld, voor vliegen alleen het deksel. Nadat de vliegen door het middel aangegrepen zijn, vallen ze op de niet-behandelde bodem; de dosis die ze van het deksel hebben opgenomen, moet al voldoende zijn om de dood te veroorzaken (*fig. 2*).

Fig. 1. Het bevloeien van petrischalen met een oplossing van de te onderzoeken stof, voor proeven op vliegen en klanders. Het oplosmiddel (meestal aceton) laat men gedurende een bepaalde tijd verdampen, waarna een nauwkeurig gedefinieerd laagje achterblijft.

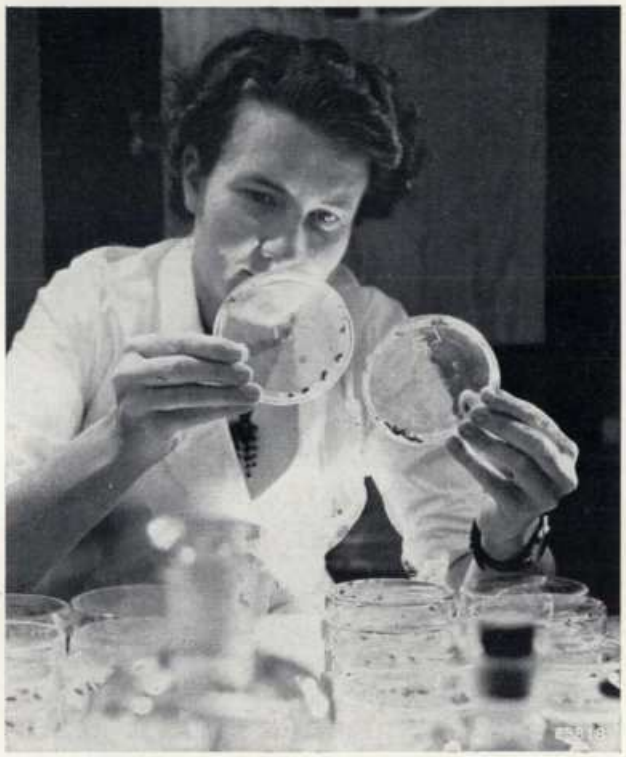


Fig. 2. Proeven met vliegen in petrischalen die met lindaan zijn bedekt. Het lindaan heeft de normaal gevoelige stam (rechts) gedood, maar op de resistente stam (links) geen invloed gehad.

Resistentieproeven met vliegen

Zoals al ter sprake is gekomen, kent men thans vliegen die tegen één of meer vergiften resistent zijn geworden; zo komen overal waar intensief met DDT is gespoten, vliegen voor die tegen DDT bestand zijn. Behandelt men zulke vliegen met lindaan — het gamma-isomeer van hexachloorhexaan (HCH) [7] —, dan gaan ze snel dood, doch wanneer men de vliegen vele generaties lang zonder onderbreking met lindaan behandelt, dan worden ze ook tegen dit middel resistent. De laatste jaren kweken wij door regelmatige bespuitingen met een bepaald middel verschillende resistente stammen, om ook over deze het onderzoek uit te strekken.

Over de oorzaak van resistentie tast men in het duister. Enkele onderzoekers nemen aan dat resistentie berust op dechlorering van de stof in het lichaam van het insect. Dit is echter niet voldoende aangetoond.

Opbouw van resistentie treedt in de practijk lang niet bij alle soorten insecten op; het gedrag van vliegen in dit opzicht is eerder uitzondering dan regel. Vliegen zijn ook niet tegen alle vergiften resistent te maken. Zo bleek het niet mogelijk resistentie te verkrijgen tegen phenyl-N,N-dimethylcarbaminaat [19] — voorlopig aangeduid als S 17 —, maar wèl tegen gechloreerde derivaten van deze stof.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

S 17 is niet de enige stof waartegen vliegen moeilijk resistent worden: ook voor parathion en de in de aanvang genoemde pyrethrinen gaat hun gevoeligheid niet belangrijk achteruit. Toch is geen van deze stoffen zeer geschikt voor vliegenbestrijding: parathion is veel te giftig voor gebruik in huizen en stallen, en S 17 en pyrethrine hebben slechts een korte werkingsduur. Met „Diazinon", een weinig giftige fosforverbinding, heeft men tegenwoordig goede resultaten bij resistente vliegen.

Voorlopig is resistentie alleen te vermijden door nooit lang achtereen hetzelfde middel te gebruiken. Volgens onze laboratoriumervaring is het al na één DDT-bespuiting tegen vliegen in huizen en stallen wenselijk, over te gaan op een ander middel, daar DDT reeds bij de eerste dochtergeneratie een aanmerkelijke resistentie veroorzaakt. Veel gunstiger zijn de middelen uit de HCH-groep, zoals lindaan; daarbij treedt resistentie pas na verscheidene generaties op.

Proeven met cyste-aaltjes

De gevreesde „aardappelmoeheid" wordt veroorzaakt door het aardappelcyste-aaltje, een wormpje van ca. 0,5 mm lengte (*fig. 3*). Het leeft in de wortels van de aardappelplant en maakt dat enkele wortelcellen sterk gaan woekeren (als het ware gallen vormen). Hierdoor wordt de voedseltoevoer via de wortel onderbroken, als gevolg waarvan de bovengrondse delen van de plant gaan kwijnen.

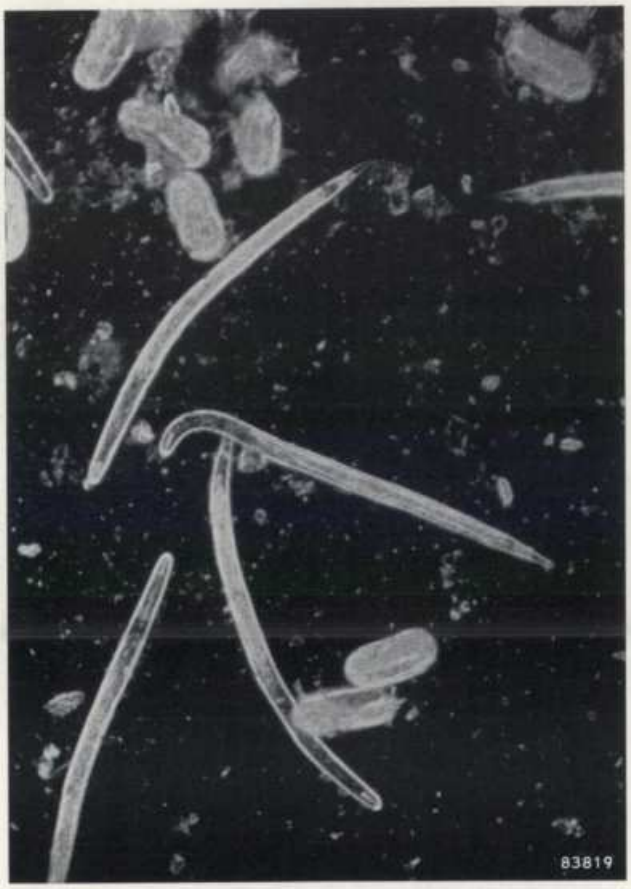


Fig. 3. Larven en eieren van het cyste-aaltje (Heterodera rostochiensis Wollenw.), dat de aardappelmoeheid veroorzaakt. De larven zijn ca. 0,5 mm lang.

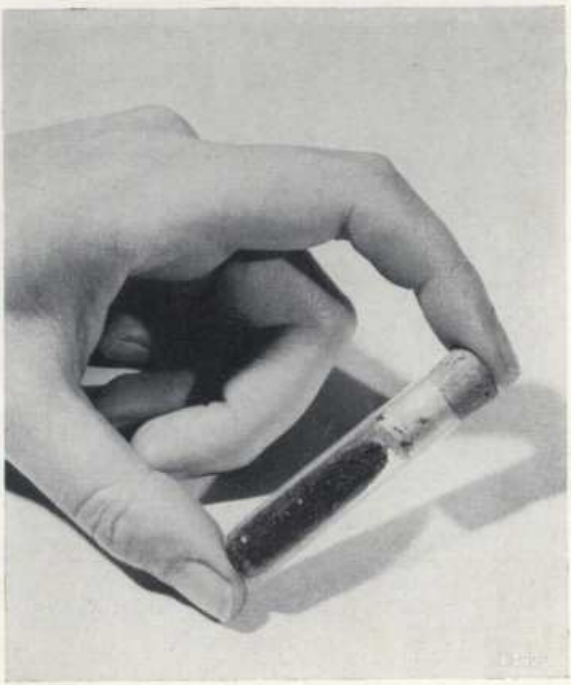


Fig. 4. Buisje met 10 000 cysten van het cyste-aaltje (fig. 3).

Tijdens de ontwikkeling van het wijfje zwelt het achterlijf, naarmate dit zich met eieren vult, sterk op, en ten slotte barst het door de wortelhuid heen. Men kan dan de bolvormige wijfjes als knobbeltjes aan de aangetaste wortels zien zitten. Na de dood van het wijfje vormt de lichaamswand een stevig omhulsel — de cyste, *fig. 4* — om de eieren en de larven heen. De larven komen pas uit de cyste te voorschijn wanneer deze in aanraking komt met uitscheidingsproduct(en) van de aardappelwortel; ze worden dus alleen door een of meer bepaalde lokstoffen uit hun tent gelokt. Als dit niet gebeurt, blijven de cysten in de grond vele jaren levenskrachtig en vormen zo een ernstig gevaar voor de aardappelteelt.

Bij onze proeven worden de cysten enige tijd blootgesteld aan de te onderzoeken stof, vervolgens uitgewassen en in plastieken bakjes gelegd. Daar komen ze in water waarmee potten met een zandcultuur van aardappels zijn uitgewassen; dit water bevat dus de lokstof en stimuleert het naar buiten komen van de larven. Hoe werkzamer het preparaat, hoe minder larven de cysten verlaten. *Fig. 5* geeft een beeld van de methode.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

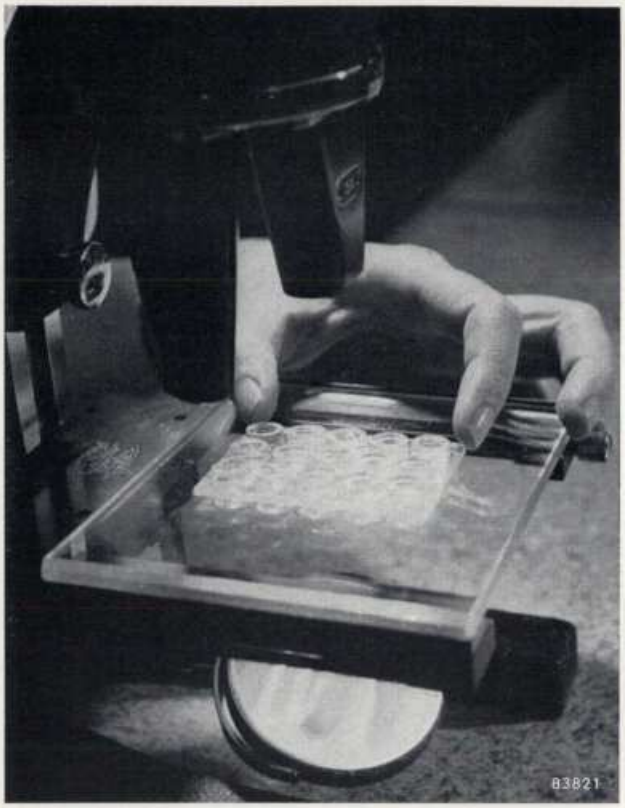


Fig. 5. Onder een stereomicroscoop wordt nagegaan of een bepaald middel werkzaam is geweest tegen de eieren en de larven van het cyste-aaltje.

Proeven op levende planten

Proeven met bladetende rupsen en kevers, en met sapzuigende bladluizen, thripsen, spintmijten enz. kan men alleen op levende planten doen (*fig. 6*).

Zoals al werd opgemerkt, interesseert ons bij de ectophytische middelen vooral de werking van het residu, dat op de behandelde plant achterblijft. Bij onze laboratoriumproeven bestaat de behandeling gewoonlijk in onderdompeling in een oplossing, emulsie of suspensie van de onderhavige verbinding. Eerst na opdrogen worden de planten geïnfecteerd met de proefdieren.

De normale opstelling voor de proeven met rupsen, kevers en bladluizen is te zien in *fig. 7*. De planten met de insecten worden geplaatst in glazen cilinders, die met gaas zijn afgedekt. Zeer kleine dieren, zoals thripsen en spintmijten, worden in plastieken doosjes op het blad gebracht (*fig. 8*), opdat ze niet verloren gaan.

Voor emphytisch onderzoek gebruiken wij dezelfde opstellingen; het enige verschil is dat nu niet de plant, maar de grond in de pot wordt behandeld met de te onderzoeken stof. Om eventuele werking van damp der stof uit te sluiten, worden de glazen cilinders aan de onderzijde zorgvuldig met een plaatje plastiek afgesloten.

De snelheid van het transport door de plant heen kan men bestuderen door de doosjes (fig. 8) op verschillende hoogten aan te brengen en te meten hoeveel later de ene groep wordt aangetast dan de andere. Ook kan men nagaan of er transport van het ene blad naar het andere, of van boven naar beneden plaatsvindt; daartoe behandelt men één blad met het emphytische middel en brengt men de doosjes op geschikt gekozen andere plaatsen aan.

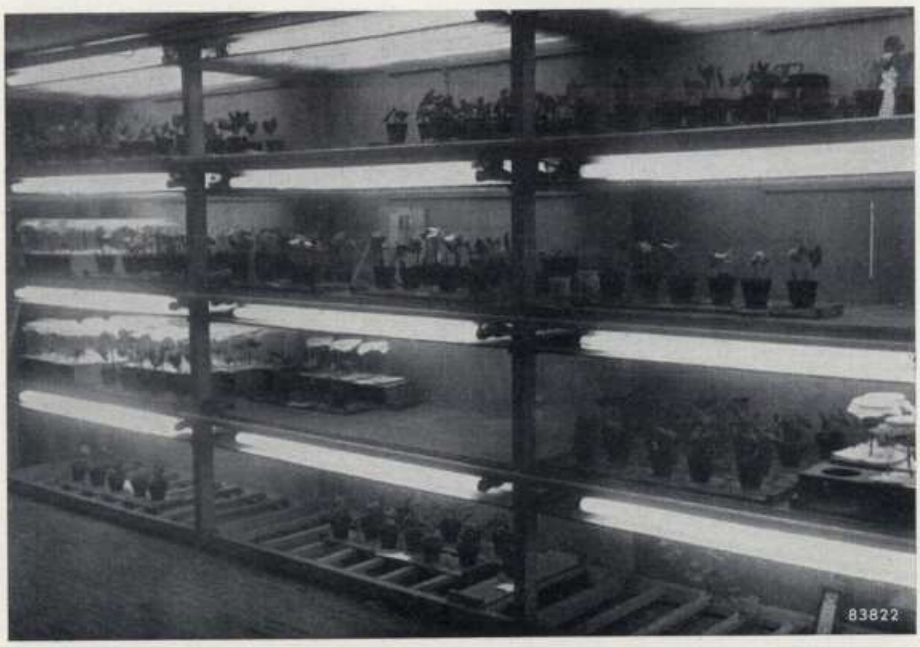


Fig. 6. Proeven met insecticiden op levende planten in een geklimatiseerd vertrek.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fig. 7. Proeven met larven van de coloradokever op aardappelloof in glazen cilinders.

Voortgezet onderzoek

Wanneer een stof de eerste toets heeft doorstaan — dwz. dodelijke werking op het te bestrijden dier heeft getoond —, dan treedt de tweede faze van het onderzoek in. Deze faze omvat o.a. een nauwkeurige bepaling van de mate van werkzaamheid op een zo groot mogelijk aantal diersoorten, en een onderzoek naar het gedrag van de stof onder verschillende omstandigheden, waarbij ze tevens wordt vergeleken met reeds bekende bestrijdingsmiddelen.

Fig. 8. Boneplanten, geïnfecteerd met spintmijten. Deze zijn in een plastieken doosje opgesloten.

Van de vele methodes die hierbij kunnen worden toegepast, noemen we slechts diegene die inzicht kan geven omtrent de selectiviteit. Indien men insecten inspuit met DDT (*fig. 9*) en hiermee tevens warmbloedigen intraveneuze injecties geeft, blijken de toxische doses per kilogram levend gewicht gelijk te zijn. Wordt DDT in aanraking met de huid gebracht, dan vindt men evenwel dat warmbloedigen relatief ongevoelig zijn in vergelijking met de voor DDT gevoelige insecten. Zoals haast vanzelf spreekt, is er ook bij insecten een verschil in reactie op injectie resp. contact met de huid. De twee waarden die men aldus vindt, zijn o.m. het resultaat van de giftigheid enerzijds en de doordringingssnelheid anderzijds. De injectieproeven leveren meer een algemene waarde voor de giftigheid, en uit deze waarde in combinatie met de contactgiftigheid krijgt men een indruk van de insecticide waarde. Men kan ook iets te weten komen over de doordringingssnelheid, maar men moet wel voor ogen houden dat het lot van insecticiden binnen het lichaam van het insect nog vrijwel onbekend is.

Is ook de tweede faze met goed gevolg doorlopen, dan volgt de derde, waarbij, na de bepaling van de eventuele giftigheid voor warmbloedigen, de stof in het veld wordt beproefd. Dit zal het onderwerp van een volgend artikel uitmaken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

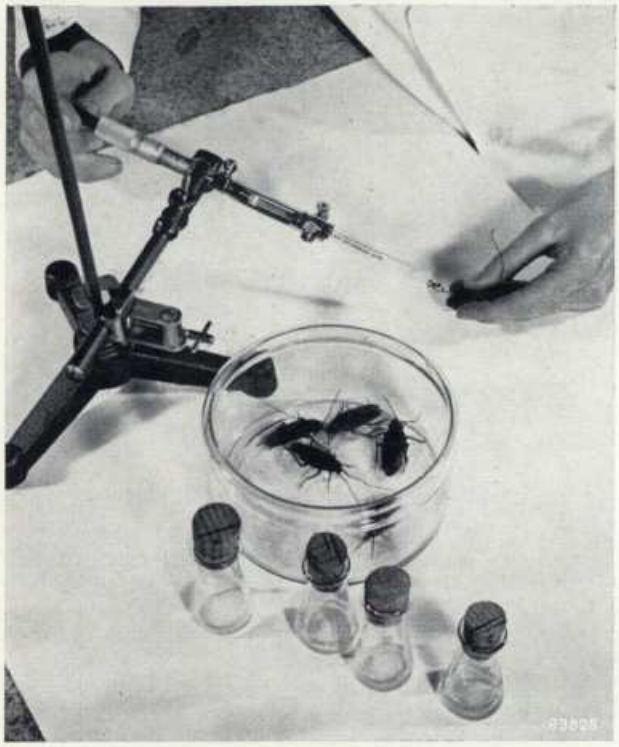


Fig. 9. Kakkerlakken worden door middel van een micro-injectiespuit ingespoten met een insecticide.

Een nieuw middel tegen spint („Tedion V18")

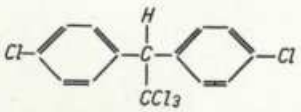
Omstreeks de eeuwwisseling werd in de fruitteelt veel gewerkt met vruchtboomcarbolineum tegen insecteëieren. Dit middel is niet werkzaam tegen spinteieren. Het gevolg was dat de spintmijt in toenemende mate een plaag is geworden („fruitspint"). Er waren geen middelen bekend waarmee het spint afdoende bestreden kon worden. Aanvankelijk meende men in parathion zulk een middel gevonden te hebben, maar in de practijk bleek het niet altijd te voldoen. Het emphytische middel schradan [12] werkt weliswaar uitstekend, maar is wegens zijn giftigheid niet aantrekkelijk. In de laatste jaren zijn specifieke middelen tegen spint (acariciden) ontwikkeld die voor de mens nagenoeg niet giftig zijn. De belangrijkste zijn p-chloorphenylbenzeensulfonaat [20], bekend als CPBS of PCPBS, en p-chloorphenyl-p-chloorbenzylsulfide [21], bekend als chloorparacide.

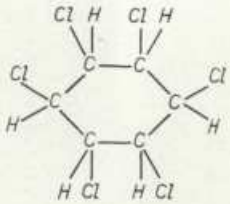
Enige jaren geleden hadden wij een reeks sulfonen in onderzoek. Noch bij insecten, noch bij spint, noch bij eieren van de meelmot veroorzaakten zij enige sterfte van betekenis. Toen wij later deze stoffen onderzochten op de werking op spinteieren, bleken enkele tot onze verrassing daarop wèl werkzaam te zijn. Het meest effectief was 2,4,5,4′-tetrachloordiphenylsulfon [22], dat de voorlopige aanduiding V 18 kreeg. Merkwaardig is dat alleen de groeiende stadia van de mijten (eieren, larven en nimfen [4])) gedood worden; op volwassen mijten heeft V 18 geen merkbare invloed, evenmin als op insecten. Voor planten noch voor warmbloedige dieren is het giftig : voor muizen bleek 5 gram V 18 per kilogram levend gewicht geen enkel verschijnsel van vergiftiging op te wekken. Aangenomen dat muizen en mensen ongeveer even gevoelig zijn, zou dit betekenen dat een man van 70 kg veilig 350 gram V 18 zou kunnen consumeren. Bedenkt men dat bij onze proeven een oplossing van slechts één deel V 18 op een millioen delen spuitvloeistof vaak in staat bleek volledige sterfte van spinteieren en larven te veroorzaken, dan begrijpt men dat het middel niet alleen bijzonder selectief, maar ook uiterst werkzaam is. Het is in feite werkzamer dan de zoëven genoemde verbindingen [20] en [21], en heeft bovendien nog het voordeel dat de kans op beschadiging van het blad aanzienlijker kleiner is.

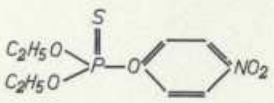
De fabricage van V 18 zal dit jaar ter hand worden genomen. Onder de naam „Tedion V 18" zal het in de handel komen.

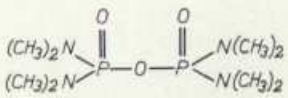
AANHANGSEL : STRUCTUURFORMULES

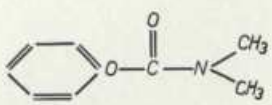
Hieronder geven wij de structuurformules van stoffen die in het voorgaande onder gelijkluidend nummer werden genoemd.

[6] DDT . . . . . 

[7] HCH . . . . . 

[10] Parathion . . . . . 

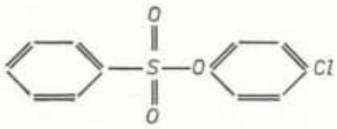
[12] Schradan . . . . . 

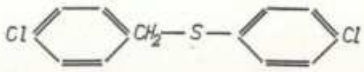
[19] S 17 . . . . . 

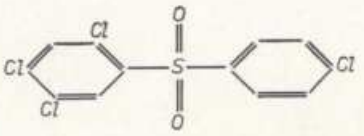
[4]) Een nimf is een stadium tussen de larve en het volwassen dier en heeft uiterlijk al veel gelijkenis met dit laatste.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

[20] CPBS . . . . . 

[21] Chloorparacide . . 

[22] „Tedion V 18" . . 

Samenvatting. De voor cultuurgewassen schadelijke dieren moeten in de eerste plaats worden gezocht onder de insecten. Na een historisch overzicht van de ontwikkeling der insecticiden — te verdelen in maagvergiften en contactvergiften — wordt stilgestaan bij de „emphytische" (systemische) middelen, die de plant zelf voor bepaalde insecten giftig maken en daardoor vele voordelen boven de „ectophytische" middelen bezitten.

Van het werk dat in het laboratorium Boekesteyn wordt verricht aan middelen tegen dierlijke plagen, worden mededelingen gedaan: 1) over resistentieproeven op vliegen, 2) over proeven met het cyste-aaltje, dat de aardappelmoeheid veroorzaakt, en 3) over een nieuw, zeer specifiek en voor mens en huisdier ongevaarlijk, middel tegen spint. Dit acaricide zal onder de naam „Tedion V18" in de handel komen. Bij het „voortgezet onderzoek" worden met de onderzochte stoffen zowel contactproeven als injectieproeven gedaan. Een aanhangsel geeft de structuurformule van enige der besproken stoffen.

HET GLIMPUNT VAN GLAZUREN

door R. W. P. de VRIES. 666.291.22:536.421.2.08

Naarmate het maken en verwerken van glas zich ontwikkeld heeft van een kunst tot een wetenschap, hebben in deze tak van de industrie objectieve methodes veld gewonnen voor het kenmerken en identificeren van de gedragingen van dit materiaal. Bij de glazuren en emails is men in deze ontwikkeling misschien nog iets ten achter, vergeleken met de „constructieglazen".

Evenals bij het verwerken van metalen, is men bij het verwerken van glas gebonden aan zeer bepaalde temperaturen, waarbij het glas de gewenste physische eigenschappen heeft. Voor de glassoorten waaruit men de omhulsels van lampen, radiobuizen, röntgenbuizen enz. vervaardigt („constructieglazen"), is het vooral de viscositeit die de vereiste temperatuur voor elk van de verschillende fazen van de verwerking bepaalt; vaak ook stelt zij een bovenste grens aan de temperatuur waarbij het product veilig kan worden gebruikt. Om zulk een glassoort te kenmerken, geeft men derhalve, behalve de uitzettingscoëfficient en enkele andere belangrijke eigenschappen, de temperaturen op waarbij de viscositeit bepaalde, voor verschillende fazen van de verwerking gewenste, waarden bezit; zie *fig. 1.*

Wij hebben hier, om aan te knopen bij enigszins bekende dingen, gesproken van de „constructieglazen". Een andere groep glazen, waarover veel minder bekend is, is die der glazuren en emails, die voor bedekking van keramiek en glas resp. metaal worden gebruikt. Het doel kan zijn hechting

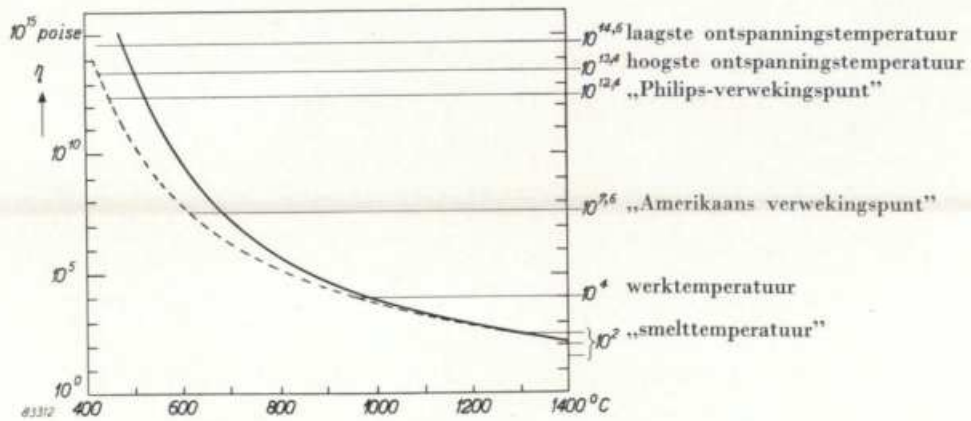


Fig. 1. De viscositeit η (in poise) van twee glassoorten als functie van de temperatuur. De getrokken kromme geldt voor kalkglas, de gestippelde voor loodglas. Voor de verwerking zijn bepaalde waarden van η vereist, waardoor de verwerkingstemperaturen worden vastgelegd. (Voor het „verwekingspunt" bestaan verschillende definities, hier uitgedrukt door een „Amerikaans verwekingspunt" en een „Philips-verwekingspunt".)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

(zg. verbindingsglazuur), of bescherming, of verfraaiing. Men voert de bedekking uit door op het te bedekken voorwerp een laagje te brengen van een suspensie van het gemalen glazuurpoeder in water [1]). Het laagje wordt gedroogd en de overblijvende korrelige deklaag wordt in een oven tot smelten gebracht, „gebrand". Tijdens het branden gaat, zodra het voorwerp een bepaalde temperatuur bereikt, vrij plotseling het matte uiterlijk in een fraai glimmend oppervlak over. Deze temperatuur noemen we het „glimpunt".

Bij het vergelijken van verschillende glazuren is het niet doelmatig de boven vermelde viscositeitskromme aan te halen. Ten eerste is het verschijnsel waar het om begonnen is, te weten het gladtrekken van het oppervlak, niet ondubbelzinnig gecorreleerd met de viscositeit. De oppervlaktespanning is hier eveneens van invloed, terwijl verder de factor tijd een niet te verwaarlozen rol speelt. Ten tweede zijn de viscositeitswaarden voor de temperaturen waarbij het brandproces plaatsheeft, betrekkelijk laag en daardoor slechts op omslachtige wijze te bepalen.

De aangewezen methode is derhalve de rechtstreekse bepaling van de glimtemperatuur van het glazuur bij een brandproef. Men doet dit door het glazuur tijdens het branden door een kijkgaatje in de ovenwand gade te slaan en de temperatuur te noteren waarbij men het oppervlak ervan spiegelend ziet worden, in het licht dat de ovenwand uitstraalt of dat (bij brandtemperaturen beneden ca. 700 °C) door een achter de oven geplaatst gloeilampje wordt geleverd.

De practijk heeft getoond dat zich bij deze visuele glimpuntsbepalingen soms een onverklaarbare spreiding in de uitkomsten voordeed. Om de oorzaak hiervan op te sporen, hebben wij een opstelling gemaakt waarbij het glimpunt langs objectieve weg wordt bepaald.

In principe is de opstelling geschetst in *fig. 2*. Een monster van het glazuur, aangebracht op een proefplaatje, wordt in een oven verhit. Op het monster wordt door een opening in de oven een lichtbundel geworpen. Door het monster gereflecteerd licht laat men door een tweede opening uittreden en op een fotocel vallen. Aanvankelijk reflecteert het monster diffuus en ziet deze fotocel dus slechts een zwak schijnsel. Na passeren van het glimpunt daarentegen reflecteert het monster min of meer spiegelend, en de configuratie is zo gekozen dat de gespiegelde lichtbundel op de fotocel valt, die dus nu een veel grotere lichtstroom aangeeft. Voert men de oventemperatuur geleidelijk op en registreert men daarbij de fotostroom als functie van de temperatuur — wat eenvoudig gaat met behulp van een zg. X-Y-schrijver —, dan zal de kromme dus een meer of minder abrupte sprong vertonen bij een bepaalde temperatuur, het glimpunt. *Fig. 3* en *4* geven een beeld van de volledige meetopstelling.

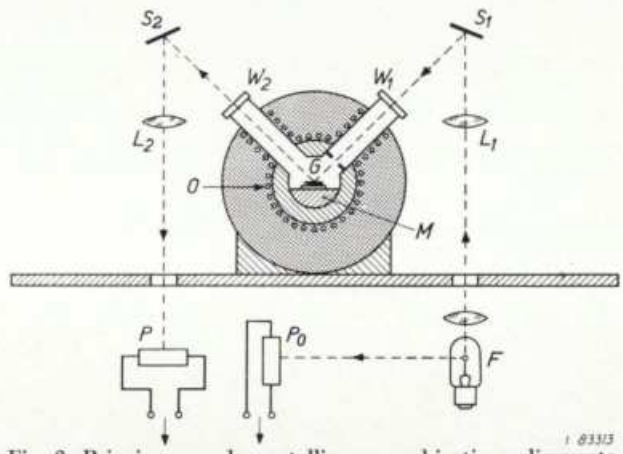


Fig. 2. Principe van de opstelling voor objectieve glimpuntsbepaling. In de oven O bevindt zich een blokje chroomijzer M, waarop een monster G van het glazuur is aangebracht. Door middel van een gloeilampje F, lens L_1 en spiegel S_1 wordt een fijne lichtbundel, via het venster W_1 van de oven, op het glazuur geworpen. Het al dan niet spiegelend gereflecteerde licht treedt via het venster W_2 uit de oven en wordt door spiegel S_2 en lens L_2 op de fotocel P gericht. Direct licht van de lichtbron valt op fotocel P_0. Het quotient der fotostromen van P en P_0 wordt als functie van de oventemperatuur geregistreerd.

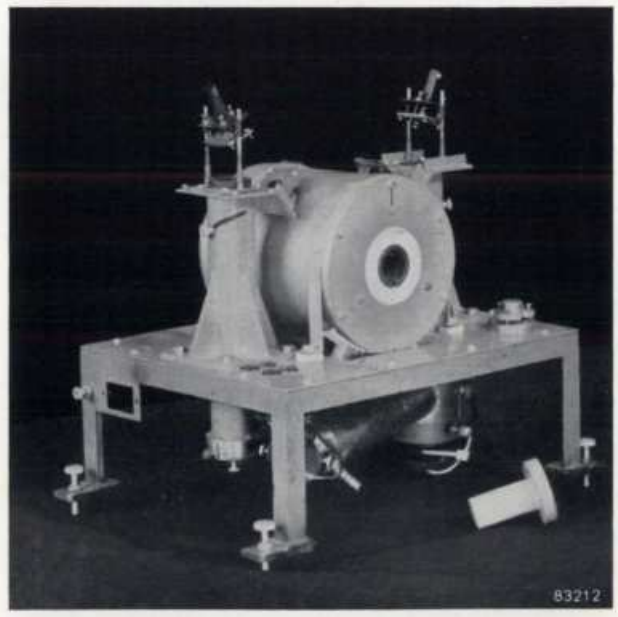


Fig. 3. Uitvoering van het in fig. 2 geschetste toestel. Men identificeert gemakkelijk de bij fig. 2 vermelde onderdelen. Op de plaat waarop de oven is geplaatst, ziet men rechts een waterpas: de drager van het glazuurmonster moet vrij goed horizontaal staan opdat tijdens de proef het glazuur niet uit de lichtbundel wegloopt.

[1]) Physisch-chemisch is er geen verschil tussen glazuren en emails. We spreken verder gemakshalve alleen van glazuren. Voor nadere gegevens over deze stoffen en de techniek van het emailleren, zie: L. Vielhaber, Emailtechnik, V. D. I., Düsseldorf 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Aan de meetmethode zitten verschillende haken en ogen. De lichtsterkte van de lichtbron kan tijdens het opnemen van een kromme variëren. Men maakt deze variaties op de bekende wijze onschadelijk door een directe lichtbundel van de bron op een tweede, gelijksoortige fotocel te laten vallen en met de schrijver het quotient van de twee fotostromen (gereflecteerd/oorspronkelijk licht) te registreren. Ernstiger is de uitstraling van de oven zelf en de verwarming van de fotocellen. Wij gebruiken een type seleniumcellen dat zo weinig mogelijk temperatuurafhankelijk is, en wij plaatsen deze cellen, zoals in fig. 2 te zien is, door opvouwen van de lichtweg lager dan het oventje. Bovendien werd de oven zo geconstrueerd dat met een gering vermogen kan worden volstaan en de uitstraling dus relatief klein blijft. De drager waarop men het glazuurmonster aanbrengt, moet zo weinig mogelijk gereflecteerd licht bijdragen. Niet te vermijden is, dat bij temperaturen boven ongeveer 600 °C de drager en de binnenwand van de oven zelf zoveel licht uitstralen dat de meting onbetrouwbaar wordt. Men zal zich dan kunnen helpen door een intermitterende lichtbron te gebruiken en alleen het synchroon hiermee variërende gedeelte van het licht dat de fotocel ontvangt, te meten; vooralsnog hebben onze proeven zich echter niet tot boven 600 °C uitgestrekt. Vervolgens is natuurlijk van belang dat de temperatuur van het monster op elk ogenblik voldoende nauwkeurig gedefinieerd en bekend is. Dit is niet zo eenvoudig te realiseren als het lijkt: door de lichtopeningen, die zich nabij het monster bevinden, treedt een groot warmteverlies op, en het valt daardoor niet mee, in de oven ter plaatse van het monster een zone van voldoend gelijkmatige temperatuur te verkrijgen. Ook kan tijdens het opvoeren van de temperatuur het monster als geheel of plaatselijk een weinig achterblijven bij de plaats waarvan men de temperatuur (met een thermo-element) meet. Wegens het reeds aangestipte belang van het tijdsverloop van de verhitting moet men voor het verkrijgen van reproduceerbare uitkomsten een gestandaardiseerde „opwarmkromme" (het best te verkrijgen door middel van automatische programmaregeling van de oven) toepassen. Ten slotte is de bereiding van het monster, door variaties van korrelgrootte, korrelverdeling en pakking, van invloed en dient deze derhalve gestandaardiseerd te zijn.

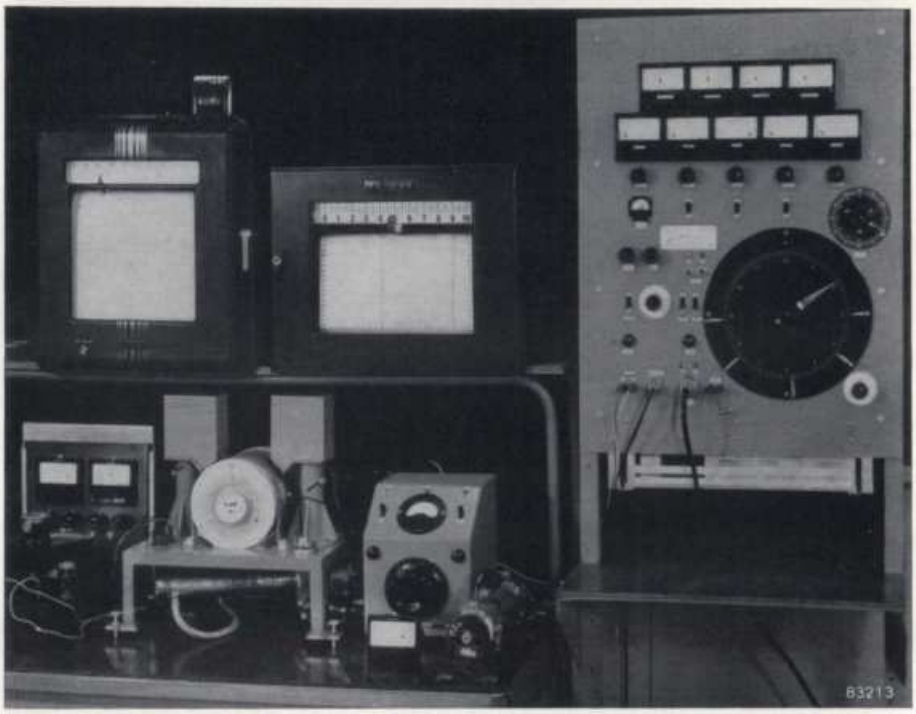


Fig. 4. Volledige opstelling voor de objectieve glimpuntsbepaling. Links boven de *X-Y*-schrijver, daarnaast een registreertoestel dat de temperatuur als functie van de tijd opschrijft (ter controle van de opwarmsnelheid van de oven; zie bij fig. 7). Onder deze schrijvers staat de oven met fotocellen enz., met aan weerskanten meters voor de directe aflezing van de afzonderlijke fotostromen en de temperatuur, en voor het instellen van het vermogen van de oven. Rechts het toestel voor de programmaregeling van de oventemperatuur.

Aan de laatstgenoemde factoren, die natuurlijk bij de gebruikelijke subjectieve glimpuntsbepaling evenzeer van belang zijn, wordt normaliter zoveel aandacht besteed dat de oorzaak van de gesignaleer-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de spreiding der uitkomsten hier niet gezocht moest worden. De verklaring van de spreiding werd echter al spoedig duidelijk uit de met de beschreven apparatuur geregistreerde krommen. Enkele van deze krommen willen wij hier bespreken.

Fig. 5 werd verkregen met een zg. verbindingsglazuur. De kromme, met de eigenaardige „dip" aan het begin van het smelten, dus even onder het glimpunt, bleek zeer goed reproduceerbaar te zijn.

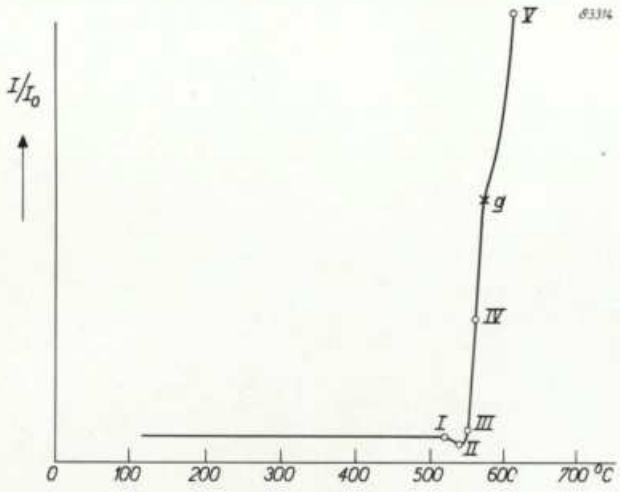


Fig. 5. Geregistreerde glimkromme van een verbindingsglazuur. Het quotient I/I_0 van spiegelend gereflecteerd licht en op het glazuur geworpen licht is geregistreerd als functie van de temperatuur. De proef werd bij een aantal monsters op verschillende punten (*I-V*) van de kromme afgebroken, door het monster snel uit de oven de verwijderen. De plotselinge toeneming van de viscositeit door de snelle afkoeling maakt daarbij dat het uiterlijk van het monster wordt „ingevroren" en bij kamertemperatuur kan worden geïnspecteerd. Punt *g* kan als het glimpunt worden beschouwd.

Dank zij deze reproduceerbaarheid konden wij het branden van verschillende monsters op verschillende punten in het critieke temperatuurtraject afbreken en zodoende nagaan welk uiterlijk van het oppervlak correspondeerde met diverse punten van de kromme. In *fig. 6* ziet men foto's van zulke monsters, beantwoordend aan de punten *I-V* in fig. 5. In punt *I* treedt het allereerste begin van het sinteren op (de korrels kunnen niet meer van de onderlaag worden afgeblazen). In punt *IV* heeft men een nog niet volledig glimmend oppervlak. In punt *V* is het glimpunt kennelijk ruim overschreden. Het visueel bepaalde glimpunt bleek te liggen bij punt *g*; de visuele bepalingen waren bij dit glazuur vrij consistent.

Bij vergelijking van monster *I* en monster *II* onder de microscoop werd geconstateerd dat in punt *I* van de kromme nog niet, in punt *II* juist wel een afronding van de korrels was opgetreden, met een begin van smelten (aan elkaar kleven van de korrels). De „dip" in punt *II* is nu hiermee te verklaren dat het opgeworpen licht, nadat het een korrel binnengetreden is, langere wegen in het glazuur aflegt alvorens door verstrooiing er weer uit te treden. Het zal door absorptie in het glazuur meer verzwakt zijn, zodat men een iets verminderde (nog diffuse) reflectie meet.

In *fig. 7* is de veel ingewikkelder kromme weergegeven die werd gevonden voor een in het laboratorium beproefd glazuur, dat in hoofdzaak uit boriumoxyde (10%) en loodoxyde (85%) bestond. Ook hier ziet men de „dip" vlak voor het smelten.

Fig. 6. Foto's van de glazuurmonsters, verhit tot de in fig. 5 aangegeven punten *I-V*.
I: De korrels van het glazuurpoeder zijn juist even op de onderlaag gehecht: begin van sinteren.
II: Korrels afgerond, begin van smelten; borstplaatachtig uiterlijk.
III: Eerste begin van spiegelende reflectie, in de dalen tussen de korrels.
IV: Nog geen glimmen van het gehele oppervlak.
V: Volledig glimmende bedekking, men is het „glimpunt" (*g*) ruimschoots gepasseerd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De verdere grote schommelingen in de reflectie van het monster kan men als volgt met het physisch-chemische gedrag in verband brengen: nadat het glazuur tot een glanzende laag is gesmolten, begint het bij iets hogere temperatuur te ontglazen

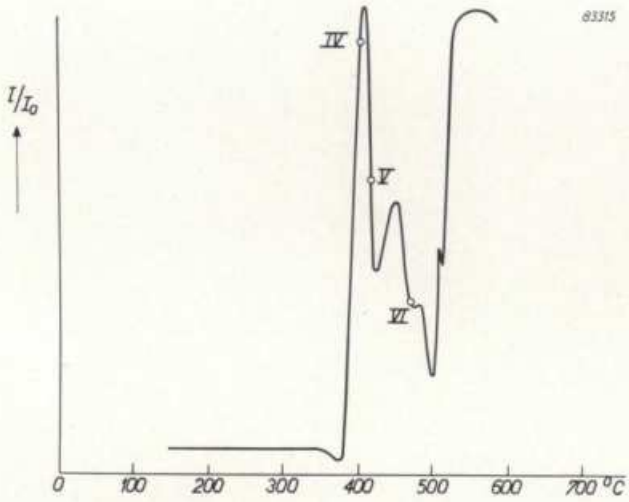


Fig. 7. Geregistreerde glimkromme van een in het laboratorium bereid en beproefd glazuur. De opwarmsnelheid bedroeg hier 2 °C per minuut. Met toenemende opwarmsnelheid verschoof de kromme in zijn geheel naar iets hogere temperaturen, zonder aanzienlijke wijziging van de details van het verloop.

(kristalvorming) en neemt het daardoor weer een mat uiterlijk aan. Bij verder opvoeren van de temperatuur smelten de gevormde kristalletjes weer ofwel lossen op in de overgebleven glasmassa. Even later ontglaast de massa opnieuw, om ten slotte toch werkelijk te smelten. Het kan nauwelijks verbazing wekken dat bij visuele waarneming dit samengestelde gebeuren tot tegenstrijdige uitkomsten voor „het" glimpunt leidt. De beste kans op een reproduceerbare uitkomst heeft de waarnemer die zeer conscientieus het allereerste glimmen registreert — maar de reproduceerbaarheid is dan geen voordeel: het is juist van belang dat de ontglazingseffecten onderkend worden, daar op grond hiervan dit glazuur voor de meeste toepassingen zal moeten worden afgekeurd.

De kromme van fig. 7 bleek weer goed reproduceerbaar te zijn. We hebben derhalve het brandproces ook hier op bepaalde punten van de kromme afgebroken, en de realiteit van de ontglazingseffecten getoetst door een analyse van de verkregen producten met behulp van röntgendiffractie-opnamen. Analyses werden uitgevoerd voor de punten *IV*, *V*, *VI* van de kromme in fig. 7. Voor punt *IV* werd alleen een glasphase gevonden (geen scherpe diffractielijnen); in punt *V* bleek het preparaat behalve de glasphase ook een kristallijne phase van β-$Pb_4B_2O_7$ te bevatten; in punt *VI* was deze kristallijne phase verdwenen en daarvoor in de plaats konden kristallen van α-PbB_2O_4 worden geïdentificeerd. De ontglazing als zodanig en bovendien ook het verschil tussen de beide ontglazingsprocessen wordt dus goed bevestigd.

Uit het bovenstaande blijkt wel duidelijk dat de objectieve glimpuntsbepaling een waardevol hulpmiddel kan zijn om de samengestelde physisch-chemische processen, die zich bij het branden van een glazuurpoeder afspelen, te ontrafelen en op den duur misschien te beheersen.

Samenvatting. Bij het „branden" van een laagje glazuurpoeder op een onderlaag in een oven constateert men dat bij een bepaalde temperatuur het uiterlijk van het laagje omslaat van dof naar glanzend. De gebruikelijke visuele bepaling van dit zg. „glimpunt" bleek bij sommige in het laboratorium bereide en beproefde glazuren sterk spreidende uitkomsten te leveren. Er werd daarom een objectieve methode voor de glimpuntsbepaling ontwikkeld, die met twee fotocellen werkt en waarbij door een *X*-*Y*-schrijver de temperatuur van het glazuur tegelijk met de mate van spiegelende reflectie wordt geregistreerd. De verkregen krommen bleken goed reproduceerbaar te zijn. In sommige gevallen vertonen zij een ingewikkeld verloop, dat de niet-reproduceerbaarheid van de visuele bepalingen alleszins begrijpelijk maakt en dat bij het verdere onderzoek in verband gebracht kon worden met ontglazingseffecten.

Rectificatie. Het classificatienummer van het artikel „Blikseminslag in vliegtuigen" (Philips techn. T. **17**, 94, 1955. No. 3) leze men als volgt: **551.594.221:629.135.**

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

EEN „DUPLO" AUTOKOPLANTAARN MET ASYMMETRISCHE DIMBUNDEL

628.971.85:629.113.06

De in het donker rijdende automobilist moet voor elke tegenligger, om deze niet te verblinden, zijn koplichten „dimmen". Dit gebeurt door overschakelen van de in de koplamp aanwezige gloeidraad voor de hoofdbundel op een tweede gloeidraad, die de zg. dimbundel levert.

Het probleem, met deze min of meer beperkte dimbundel voldoende zichtbaarheid over te houden om veilig te kunnen rijden, is in Europa en Amerika van twee tegenovergestelde zijden aangepakt.

In Europa heeft men de eis van zo weinig mogelijk verblinding vooropgesteld. Dus: minimale lichtuitstraling boven het horizontale vlak, daaronder zo veel mogelijk licht. De op grond hiervan ontwikkelde Europese bundel is symmetrisch en bezit een horizontale scherpe afscheiding tussen licht en donker, verkregen met behulp van het dimkapje in de „Duplo"lamp. In Amerika heeft men vooral gelet op het verlichten van eventuele obstakels op de weg en de eis van zo weinig mogelijk verblinding hieraan ondergeschikt gemaakt. Hieruit is de asymmetrische lichtbundel van de „sealed-beam" lamp ontstaan. Deze geeft aan de „eigen" kant van de weg meer licht dan aan de overkant (hetgeen mogelijk is doordat men aan de overkant mee profiteert van de lampen van de tegenligger). Men heeft zich hierbij weinig bekommerd om verblinding in bochten, of verblinding van fietsers of voetgangers aan de „eigen" kant van de weg. Dit verschil tussen Amerikaanse en Europese dimbundel is indertijd in dit tijdschrift uitvoerig besproken [1]).

[1]) J. B. de Boer en D. Vermeulen, Autokoplichten, Philips techn. T. **12**, 309-322, 1950.

De grotere lichtsterkte naar de „eigen" berm is voor de automobilist een voordeel van de Amerikaanse dimbundel. De sterkere beperking van de verblinding voor de tegenligger en andere weggebruikers, en de licht-donkergrens als hulpmiddel voor de exacte instelling van de bundel (waar het uiteraard zeer op aan komt) zijn voordelen van de Europese dimbundel.

Het is nu gebleken dat men de voordelen van beide lantaarnsoorten in hoge mate kan combineren door in een lamp van het Europese type een deel van het dimkapje af te snijden (zie *fig. 1*). In

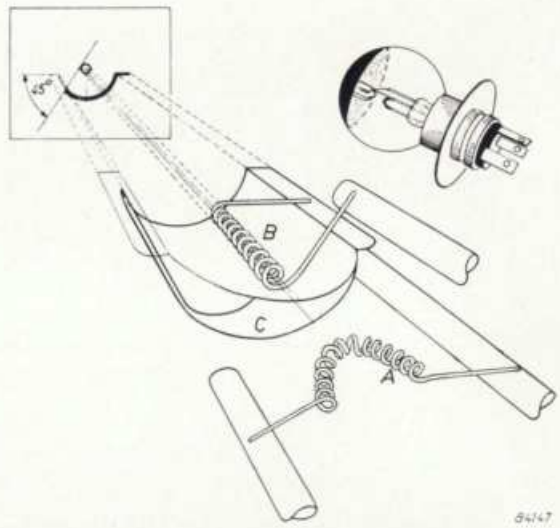
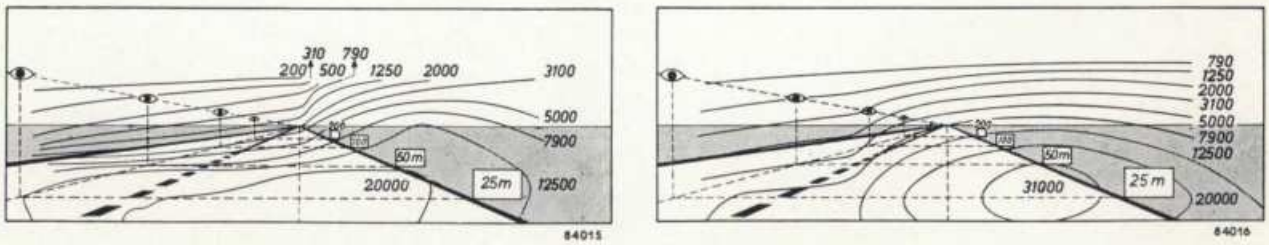


Fig. 1. Hoofdgloeidraad *A*, dimgloeidraad *B* en dimkapje *C* in de juiste onderlinge stand in een autokoplamp van het Europese type (zie rechts boven). Het met dunne contouren aangegeven deel van het dimkapje wordt voor het verkrijgen van een asymmetrische dimbundel weggenomen. Met de in de linker bovenhelft getekende hulpfiguur is dit deel nog nader aangeduid.



a *b*

Fig. 2. Lichtverdeling *a*) van de nieuwe, asymmetrische, Europese „Duplo" lantaarn, *b*) van de nieuwe Amerikaanse „sealed-beam" lantaarn.

De lichtverdelingen zijn hier weergegeven door isocandela-lijnen. De 6 m brede weg is vanuit een oogpunt, gekozen midden tussen de beide lantaarns van een auto die zich midden op de rechter rijbaan bevindt, geprojecteerd op een verticaal vlak vóór de auto. In het aldus verkregen perspectivische wegbeeld verbindt elke isocandela-lijn de punten in welker richting de lichtsterkte (in candela) van de beide lantaarns tezamen de bij de lijn aangegeven waarde heeft.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de met deze lamp verkregen dimbundel blijft aan de linkerkant de oorspronkelijke Europese lichtverdeling met zijn licht-donkergrens behouden, maar aan de rechterkant wordt meer licht uitgestraald en de bundel aan die zijde komt daardoor meer overeen met de Amerikaanse.

Rijproeven volgens de internationaal gebruikelijke procedure hebben aangetoond dat deze nieuwe, asymmetrische, „Duplo" lamp op zijn minst dezelfde zichtbaarheid geeft als de nieuwe (sinds de publicatie van het in [1]) aangehaalde artikel nog enigszins gewijzigde Amerikaanse) „sealed-beam" lamp en vrijwel niet meer verblinding dan de bestaande Europese lantaarn. Dank zij dit laatste feit zijn er geen technische bezwaren tegen het invoeren van de „Duplo" lamp met asymmetrische dimbundel in landen waar nu de Europese bundel voorgeschreven is.

De genoemde resultaten worden geïllustreerd door de lichtverdelingsfiguren, *fig. 2a* en *b*. De lichtsterkte in de richting van punten aan de rechterkant van de weg in het gebied van 50 tot 200 m vóór de auto blijkt voor de asymmetrische „Duplo" lantaarn ongeveer $^2/_3$ te zijn van die van de nieuwe „sealed-beam". De lichtsterkte die de eerstgenoemde lantaarn geeft in de richting van de ogen van de tegenligger blijkt echter slechts $^1/_3$ te bedragen van de overeenkomstige waarden van de Amerikaanse koplantaarn.

J. B. de BOER.

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Van deze publicaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven, op aanvrage overdrukken.

2187: H. P. J. Wijn: Quelques propriétés physiques des ferrites (L'Onde électrique **34**, 418-424, 1954, No. 326).

Na een kort overzicht van de chemische en physische samenstelling van ferromagnetische ferrieten die in de techniek der hoge frequenties worden gebruikt, komen enige speciale eigenschappen van ferrieten aan de orde. De toepassingsmogelijkheden als kernen in spoelen van goede kwaliteit en als kernen in transformatoren worden besproken. Tevens wordt erop gewezen dat ferrieten in poedervorm in principe kunnen worden toegepast bij hogere frequenties dan hetzelfde materiaal in normale vorm. Het artikel bevat voorbeelden van magnetiseringskrommen van ferrieten, waaruit gevolgtrekkingen worden gemaakt omtrent vervorming door ferrietkernen in netwerken. Ten slotte wordt een met glas bedekt ferriet met rechthoekige hysteresislus beschreven.

2188: J. S. C. Wessels: A possible function of vitamin K in photosynthesis (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 529-536, 1954, No. 7).

De veronderstelling wordt gemaakt dat vitamine K een rol speelt als energieacceptor en als waterstofdonor bij de fotosynthese. Aanwijzingen welke een steun vormen voor deze hypothese, worden genoemd. Een mogelijke functie van vitamine K in het proces der oxydatieve fosforilering wordt aangegeven.

2189: W. Elenbaas: Gasentladungslampen (Vakuum-Technik **2**, 36-42, 1954, No. 2).

Overzicht van moderne gasontladingslampen, waarbij physische aspecten op de voorgrond treden.

De auteur bespreekt eerst „TL" lampen, die met kwikdamp van lage druk werken. Hij deelt iets mee over de fabricage en over kleur en rendement, en vestigt de aandacht op de wenselijkheid van internationale samenwerking om de fabricage van een oneconomisch groot aantal typen te voorkomen. Vervolgens zet hij uiteen waarom „TL" lampen de vorm van lange buizen moeten hebben. Verhoging van de kwikdampdruk geeft een beter rendement van de gasontlading zelf (dus afgezien van het fluorescerende poeder). Lamptypen die bij hogere drukken werken, vereisen een geheel andere constructie ten gevolge van hogere wandtemperaturen.

De voornaamste momenteel gefabriceerde hogeen superhogedrukkwiklampen worden, met hun toepassingsgebieden, beschreven. Van de overige gasontladingslampen worden eerst de natriumlampen besproken. Na de neonlampen genoemd te hebben, worden ten slotte de reclamebuizen behandeld.

2190: W. J. Oosterkamp en T. Tol: Prinzipielle und praktische Grenzen der Detailerkennbarkeit bei verschiedenen röntgenologischen Beobachtungsmethoden, insbesondere bei

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Verwendung der Bildverstärkerröhre (Fortschr. Röntgenstrahlen Röntgenpraxis **81**, 381-392, 1954, No. 3).
Zie Philips techn. T. **17**, 68-73, 1955 (No. 3).

2191: H. Bremmer: The extension of Sommerfeld's formula for the propagation of radio waves over a flat earth, to different conductivities of the soil (Physica **20**, 441-460, 1954, No. 8).

De invloed van de inhomogeniteit van de bodem op de voortplanting van radiogolven over een vlakke aardbodem kan worden beschreven met een benaderende integraalvergelijking, waarvan de afleiding berust op de stelling van Green. De vergelijking is geldig voor een geleidingsvermogen en een diëlectrische constante die willekeurige functies zijn van de plaats en zij is van hetzelfde type als de integraalvergelijking die door Hufford werd opgesteld in verband met de voortplanting van radiogolven over geaccidenteerd terrein. De oplossing voor het bijzondere geval van twee aan elkaar grenzende, electrisch homogene gebieden met constante, doch verschillende, waarden van de electrische constanten, kan numeriek eenvoudig worden bepaald in de directe omgeving van de grenslijn en ver verwijderd hiervan. Voor dit geval kan de benaderende integraalvergelijking ook streng worden opgelost. Het resultaat blijkt hetzelfde te zijn als dat verkregen door Clemmov, die langs een geheel andere weg tot een oplossing kwam. Ook wanneer de twee electrisch homogene gebieden zijn gescheiden door een derde dergelijk gebied, kan de vergelijking algemeen opgelost worden.

2192: C. J. Bouwkamp en H. B. G. Casimir: On multipole expansions in the theory of electromagnetic radiation (Physica **20**, 539-554, 1954, No. 8).

Het artikel bevat een nieuwe methode om het electromagnetische stralingsveld van ladingen en stromen in multipoolcomponenten te ontwikkelen. Buiten een alle ladingen en stromen omvattende bol wordt het veld voorgesteld met behulp van twee scalaire golffuncties (Debye-potentialen), die worden ontwikkeld in Legendre-functies en sferische Bessel-functies. Getoond wordt hoe de verschillende termen van de verkregen ontwikkeling samenhangen met de radiale componenten van de electrische en magnetische veldsterkten en hoe zij aldus onmiddellijk de verschillende multipooltermen van het stralingsveld opleveren. Er wordt gewezen op de nadelen die kleven aan de gebruikelijke behandeling van het probleem met behulp van een vectorpotentiaal. De auteurs beperken zich tot het gebruik van normale vectoranalyse en vermijden het gebruik van groepentheorie en tensoranalyse.

2193: T. Tol en W. J. Oosterkamp: Visibility of X-ray quantum fluctuations on image intensifier radiographs (Nature **174**, 397-398, 1954, No. 4426).
Zie Philips techn. T. **17**, 72, 1955 (No. 3).

2194: F. J. Mulder: Simplified isolation of the non-saponifiable matter in the analysis of oils (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 626-628, 1954, No. 8).

In het artikel wordt een vereenvoudigde methode beschreven voor de analytische afscheiding van de onverzeepbare bestanddelen van oliën. Na verzeping in alcoholisch milieu wordt de alcoholische zeepoplossing volledig opgelost in een bekende hoeveelheid benzeen en vervolgens uitgeschud met water. Na droging bepaalt men de concentratie der onverzeepbare verbindingen, die in het benzeen opgelost achterblijven. Op deze wijze worden de enigszins bezwaarlijke extractie en het overbrengen van het extract vermeden. De werkwijze is geschikt voor het bepalen der concentraties van de vitaminen A en D.

2195: F. de Boer en W. F. Niklas: Application of a tracer to cathode-gettering and gas-adsorption problems (Brit. J. appl. Phys. **5**, 341-342, 1954, No. 9).

De gasdruk in kathodestraalbuizen neemt af als de kathode wordt verhit; het vermoeden bestond dat de gasbindende werking van de barium-strontiumoxydelaag op de kathode hiervoor verantwoordelijk zou zijn. Deze adsorptie werd aangetoond door in een kathodestraalbuis kooldioxyde te brengen dat het radioactieve koolstofisotoop ^{14}C bevatte en vervolgens de radioacitviteit van de kathode te bepalen. Bovendien werd vastgesteld dat de gasbindende werking per eenheid van oppervlakte van andere onderdelen van het electronenkanon ca. 500 maal geringer is dan die van de oxydelaag op de kathode.

R 241: J. S. C. Wessels: Investigations on photosynthesis; the Hill reaction, Part II (Philips Res. Rep. **9**, 161-196, 1954, No. 3).

Vervolg van **R 240**. De mogelijkheid van de vorming van vrije radicalen bij de Hill-reactie wordt besproken. Bij toevoeging van acrylonitril of benzeen aan het reactiemengsel werd geen polymerisatie resp. vorming van phenol waargenomen. Hieruit wordt geconcludeerd dat bij de Hill-reactie vrije radicalen niet, of in uiterst geringe concentratie,

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

in oplossing aanwezig zijn. Het blijkt dat voornamelijk de normaalpotentiaal bepaalt of de betrokken stof als Hill-oxydant geschikt is. Het maximale reducerende vermogen van chloroplasten in vitro is in aanzienlijke mate afhankelijk van de zuurstofconcentratie. In een zuurstofatmosfeer werden nooit lagere eindpotentialen dan 230 mV bereikt, terwijl bij uitsluiting van zuurstof de laagste waargenomen eindpotentiaal ongeveer 0 mV bedroeg. Redoxsystemen met een negatieve normaalpotentiaal, waarvan de reductie aanzienlijk meer energie vereist dan overeenkomt met een lichtquantum, worden practisch niet door chloroplasten gereduceerd. De theoretische en biochemische betekenis van deze resultaten wordt uitvoerig besproken en een vereenvoudigd schema voor de Hill-reactie voorgesteld. Het mechanisme van de reactie kan met behulp van dit schema op bevredigende wijze worden verklaard. De invloed van een aantal inhibitoren op de Hill-reactie werd onderzocht en een aantal in de literatuur voorkomende tegenstrijdigheden opgehelderd. Het feit dat de reactiesnelheid niet door p-chloormercuribenzoaat en p-aminophenyldichloorarsin wordt beïnvloed, wijst erop dat vrije SH-groepen niet essentieel zijn voor de activiteit van de chloroplasten.

R 242: K. F. Niessen: Spontaneous magnetization as a function of temperature for mixed crystals of ferrites with several Curie temperatures (Philips Res. Rep. **9**, 197-208, 1954, No. 3).

Voor mengkristallen van ferrieten met meer dan een Curie-temperatuur wordt aan de hand van een voorbeeld toegelicht hoe de spontane magnetisatie kan worden berekend als functie van de temperatuur.

R 243: J. B. de Boer en A. Oostrijck: Reflection properties of dry and wet road surfaces and a simple method for their measurement (Philips Res. Rep. **9**, 209-224, 1954, No. 3).

Gedurende de laatste 20 jaar is veel aandacht besteed aan het onderzoek van de reflectie-eigenschappen van wegdekken. Voor de toepassing op wegverlichtingsproblemen zijn de tot nu toe gepubliceerde resultaten echter òf niet voldoende volledig òf te onnauwkeurig. De methodes en de toestellen waarmee de reflectie-eigenschappen werden gemeten, waren bovendien zeer gecompliceerd. De zeer eenvoudige middelen waarmede de auteurs zowel in het laboratorium als op de weg hun metingen hebben verricht, worden kort beschreven. Er worden kwantitatieve gegevens verstrekt omtrent een aantal in Nederland gebruikelijke wegdekken. Deze gegevens hebben betrekking op de richtingen van lichtinval en waarneming die in de practijk belangrijk zijn. Zij zijn verzameld in een speciale grafiek ten einde de verlichtingsdeskundige in staat te stellen op snelle en eenvoudige wijze de luminantie van wegdekken te berekenen.

R 244: F. van der Maesen en J. A. Brenkman: The solid solubility and the diffusion of nickel in germanium (Philips Res. Rep. **9**, 225-230, 1954, No. 3).

Nikkel veroorzaakt in germanium een acceptorniveau dat 0,23 eV boven de valentieband ligt; dit werd afgeleid uit metingen van het Hall-effect en van de weerstand. Uit weerstandsmetingen aan germanium dat bij verschillende temperaturen met nikkel was verzadigd, is de oplosbaarheid in de vaste toestand berekend als functie van de temperatuur. Bij ongeveer 900 °C is deze oplosbaarheid maximaal. De distributiecoëfficient (k) is als functie van de temperatuur berekend uit de verzadigingsconcentratie en de liquidus van het phasediagram. Volgens een methode aangegeven door Thurmond en Struthers wordt voor de waarde van k bij het smeltpunt van germanium (k^*) $1{,}8 \times 10^{-6}$ gevonden. De diffusiecoëfficient van nikkel in germanium is van dezelfde orde van grootte als die van koper in germanium. De activeringsenergie van de diffusie is 21 kcal/mol. Bij langdurige verhitting op 500 °C verliest het nikkel zijn acceptoractiviteit.

R 245: M. E. Wise: Converting a number distribution of particle size into one for volume or surface area (Philips Res. Rep. **9**, 231-237, 1954, No. 3).

Een statistische verdeling naar de equivalente stralen van poederkorrels kan zeer nauwkeurig worden herleid tot een verdeling naar volume of oppervlakte, ook als de gegeven verdeling gegroepeerd is naar intervallen, die zelfs onregelmatig mogen zijn. Er wordt voor dit doel een formule afgeleid, die wordt toegepast op een microscopische analyse die de stralen geeft, gegroepeerd in de intervallen tussen 1, $\sqrt{2}$, 2, $2\sqrt{2}$, 4, ... eenheden.

R 246: C. G. J. Jansen, R. Loosjes en K. Compaan: The velocity distribution of electrons of thermionic emitters under pulsed operation (Philips Res. Rep. **9**, 241-258, 1954, No. 4).

De snelheidsverdeling van electronen geëmitteerd door metalen en door met oxyde bedekte kathodes,

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

is onderzocht met behulp van de in **R 207** beschreven apparatuur. Zowel bij een impulsspanning als bij een gelijkspanning emitteren metalen kathodes electronen van een enkele snelheid; eventuele afwijkingen van deze snelheid liggen beneden het scheidende vermogen der gebruikte apparatuur. Daarentegen vertonen de electronensnelheden bij kathodes bedekt met (BaSr)O en SrO, onder invloed van een impulsspanning een grote spreiding, die zich over een gebied van enige honderden volts uitstrekt, terwijl het snelheidsspectrum bestaat uit een aantal meer of minder scherpe lijnen. Bij belasting met een gelijkspanning emitteren dezelfde oxydekathodes electronen met nagenoeg één snelheid, zodat het snelheidsspectrum dan uit een vrij scherpe lijn bestaat. Als er een toenemende gelijkspanning op de impulsspanning wordt gesuperponeerd, trekt het lijnenspectrum zich geleidelijk samen tot een enkele lijn. Lagen van BaO, van ThO_2 en van een mengsel van (BaSr)O met nikkelpoeder leveren een spectrum bestaande uit één lijn, hoewel deze minder scherp is dan bij metalen kathodes. De snelheidsspectra van (BaSr)O en van SrO worden verklaard door de hoge weerstand in de oppervlaktelaag, welke weerstand het gevolg is van de vermindering van de geleiding in de poriën aan het oppervlak. Het optreden van discrete lijnen is vermoedelijk het gevolg van de samenwerkende invloeden van de potentiaalverdeling in de oppervlaktelaag, van secundaire emissie en van de vorm van de poriën. De invloed van de gelijkspanning wordt toegeschreven aan polarisatie van de oxydelaag.

R 247: L. M. Nijland: Some investigations on the electrical properties of hexagonal selenium (Philips Res. Rep. **9**, 259-294, 1954, No. 4).

Het is bekend dat de met gelijkstroom gemeten soortelijke weerstand van polykristallijn, hexagonaal selenium sterk afhankelijk is van de aard en de hoeveelheid der aanwezige verontreinigingen. Een onderzoek naar de dichtheid en de beweeglijkheid der ladingsdragers in selenium moet daarom worden voorafgegaan door een zorgvuldige zuivering van dit element. Deze kan op eenvoudige wijze worden uitvoerd door selenium bij een temperatuur dicht boven het smeltpunt te verdampen en de damp te condenseren. Toevoeging van thallium aan dit zuivere selenium leidt tot preparaten met een bijzonder hoge gelijkstroomweerstand, toevoeging van broom aan zuiver selenium geeft echter de mogelijkheid om preparaten van relatief geringe weerstand te bereiden. Van zuivere en van verontreinigde preparaten werd zowel de parallelweerstand als functie van de frequentie, als het Hall-effect gemeten. Deze experimenten leiden tot de conclusie dat de grote invloed der verontreinigingen op de met gelijkstroom gemeten soortelijke weerstand van polykristallijn, hexagonaal selenium kan worden teruggebracht tot een invloed van deze verontreinigingen op de overgangsgebieden tussen de kristallen. Thallium verhoogt dus de weerstand dezer overgangsgebiedjes, broom verlaagt deze juist; de geleiding in de kristallen zelf wordt niet of nauwelijks beïnvloed door de verontreinigingen. De discussie der experimenteel verkregen resultaten leidt ten slotte tot een model van polykristallijn, hexagonaal selenium, waarin zowel kristallijne als amorfe gedeelten voorkomen in één keten van seleniumatomen.

R 248: E. W. Gorter: Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides, Part I (Philips Res. Rep. **9**, 295-320, 1954, No. 4).

Metingen van de verzadigingsmagnetisatie (σ) als functie van de temperatuur aan een aantal gemengde oxydes met spinelstructuur. De resultaten zijn in overeenstemming met Néels theorie van het ferrimagnetisme: het resulterende magnetische moment m is gelijk aan het verschil van de momenten van het tetraëdrische (A) en van het octaëdrische (B) deelrooster, en wel (a) met volledig parallelle ionenmomenten binnen elk deelrooster, of (b) met hoeken tussen de ionenmomenten binnen één dezer deelroosters. Het eerste gedeelte van dit proefschrift (Leiden) bevat een beschrijving van de spinelstructuur en een samenvatting van experimentele en theoretische gegevens uit de literatuur betreffende de verdeling der kationen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!